

References 2-5 cited against Japanese Patent Application 2005-026950

[Reference 5 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Laid-Open Japanese Patent Application H05-271188 A

Laid-Open Date: October 19, Year of Heisei-05 (1993)

Int. Cl.5: C07D207/412, C10L1/22, C10M133/16, -133/56//C10N30:04

Number of Inventions: 5 (Gazette in total 31 pages)

Japanese Patent Application H04-295385

Division of Japanese Patent Application S60-160021

Filing Date: July 19, Year of Showa-60 (1985)

Priority: (31) 632777, (32) July 20, 1984, (33) US

(31) 722939, (32) April 12, 1985, (33) US

Applicant: Chevron Research Co.

Inventors: Robert H. Wollenberg, Frank Plavac, Timothy R. Erdman (all of US)

Title of Invention: PREPARATION OF MODIFIED SUCCINIMIDE

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271188

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 207/412		7019-4C		
C 1 0 L 1/22	C	6958-4H		
C 1 0 M 133/16		7419-4H		
133/56		7419-4H		
// C 1 0 N 30:04				

審査請求 未請求 発明の数 5 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-295385
(62)分割の表示 特願昭60-160021の分割
(22)出願日 昭和60年(1985)7月19日

(31)優先権主張番号 6 3 2 7 7 7
(32)優先日 1984年7月20日
(33)優先権主張国 米国(U.S.)
(31)優先権主張番号 7 2 2 9 3 9
(32)優先日 1985年4月12日
(33)優先権主張国 米国(U.S.)

(71)出願人 592228907
シェブロン リサーチ コンパニー
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンフランシスコ マーケット ストリート 555
(72)発明者 ロバート エッチ. ウォレンバーグ
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンラファエル, ミノー コート 20
(72)発明者 フランク ブラバック
アメリカ合衆国カリフォルニア州ノバト, エッチ レーン 152
(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 変性こはく酸イミドの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの第一または第二アミノ基を変性したこはく酸イミドを提供する。

【構成】 第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該こはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0.2:1~10:1、温度0~250℃の温度で接触させ、該こはく酸イミドの第一アミノ基又は第二アミノ基をカーバメイト結合に変換する。

1

2

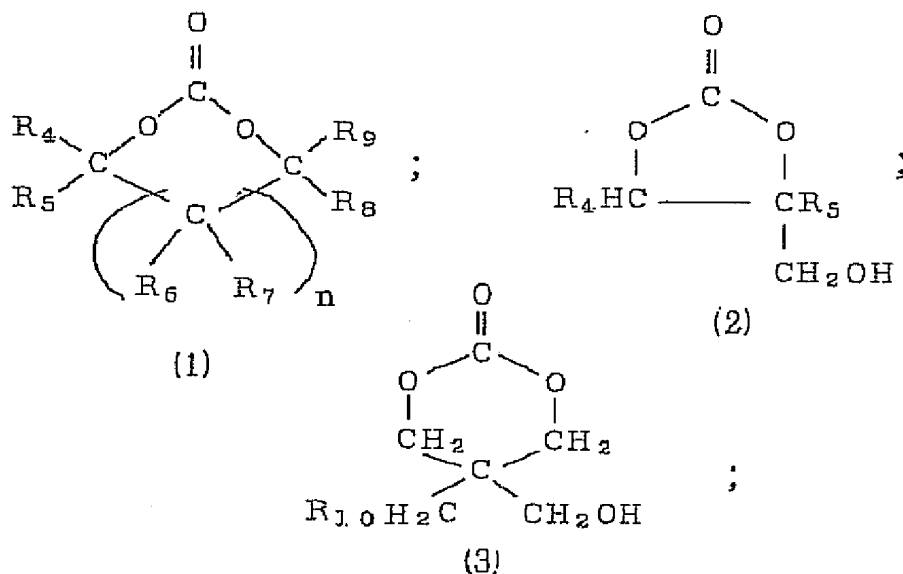
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一個の第一アミノ基または第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0.2:1~10:1、温度0~250℃で接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基*

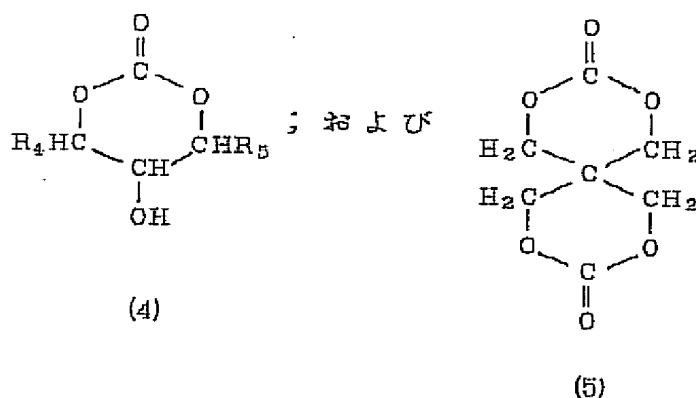
*又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項2】 温度が100~200℃である請求項1の製造方法。

【請求項3】 環式カーボネートが
【化1】



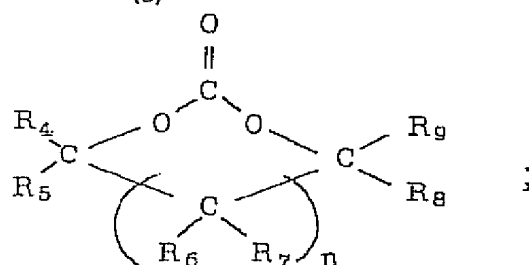
【化2】



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素または炭素原子1~2個のアルキルから独立に選ばれ； R_{10} はヒドロキシまたは水素で；また n は0乃至140の整数) で表わされるカーボネートから成る群から選ばれる請求項1の製造方法。

【請求項4】 環式カーボネートが

【化3】



で表わされるものである請求項1の製造方法。

【請求項5】 n がゼロで R_4 、 R_6 、 R_8 が水素で、また R_9 は水素またはメチルである請求項4の製造方法。

50 【請求項6】 環式カーボネートがエチレンカーボネー

トである請求項5の製造方法。

【請求項7】 環状カーボネートがプロピレンカーボネートである請求項5の製造方法。

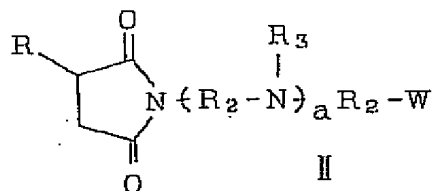
【請求項8】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環状カーボネートのモル比が0.5:1~5:1である請求項1の製造方法。

【請求項9】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環状カーボネートのモル比が1:1~3:1である請求項1の製造方法。

【請求項10】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環状カーボネートのモル比が約2:1である請求項1の製造方法。

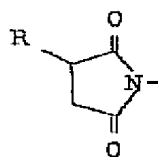
【請求項11】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが式II:

【化4】

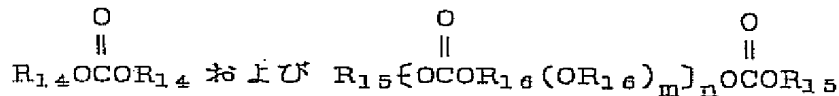


(式中、Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニルまたはアルキル基で; R₂は炭素原子2~10個のアルキレンで; R₃は水素または炭素原子1~6個の低級アルキルで; aは0~10の整数で; またWは-NH₂または基:

【化5】



(式中Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニル*



(式中、R₁₄は独立して炭素原子1~20個のヒドロカルビルから選択され; R₁₅は炭素原子1~20個のヒドロキシヒドロカルビルで; R₁₆は炭素原子1~20個の2価のヒドロカルビル基で; mは1~10の整数であり; またnは1~300の整数である) からなる群から選ばれるものである請求項14の製造方法。

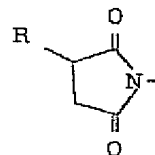
【請求項18】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが式II:

【化8】

※

* またはアルキル基である、ただし、Wが

【化6】



ならばaはゼロでなく、R₃の少なくとも一つが水素である) で表わされるものである請求項1の製造方法。

【請求項12】 Rが炭素原子12~100個のアルケニルまたはアルキル基である請求項11の製造方法。

【請求項13】 R₂が炭素原子2~6個のアルキレン、aが1~6の整数、R₃が水素である請求項11の製造方法。

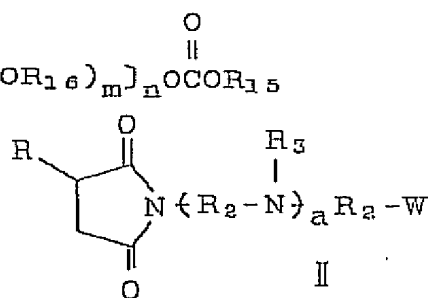
【請求項14】 少なくとも一個の第一アミノ基または第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと線状モノーまたはポリカーボネートを、該カーボネートの各々のカーボネート結合対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素のモル比0.1:1~5:1、温度0~250℃で接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項15】 温度が100~200℃である、請求項14の製造方法。

【請求項16】 ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基が炭素原子10~300を有するものである請求項14の製造方法。

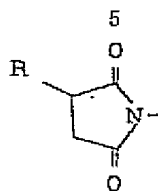
【請求項17】 線状モノーまたはポリカーボネートが

【化7】



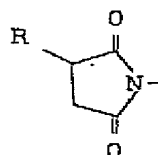
※ (式中、Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニルまたはアルキル基で; R₂は炭素原子2~10個のアルキレンで; R₃は水素または炭素原子1~6個の低級アルキルで; aは0~10の整数で; またWは-NH₂または基:

【化9】



(式中Rは炭素原子約10～300個を含むアルケニルまたはアルキル基である；ただし、Wが

【化10】



ならばaはゼロでなく、R₂の少なくとも一つが水素である)で表わされるものである請求項14の製造方法。

【請求項19】 Rが炭素原子12～100個のアルケニルまたはアルキル基である請求項18の製造方法。

【請求項20】 R₂が炭素原子2～6のアルキレン、aが1～6の整数、R₃が水素である請求項18の製造方法。

【請求項21】 (a) アルケニル又はアルキルこはく酸無水物とポリアミンを、アルケニル又はアルキルこはく無水物対ポリアミンのモル比1：1～2：1、温度0～250℃で接触させて反応させ、少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドを製造し、(b) 得られた少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対アルケニル又はアルキルこはく無水物のモル比0.1：1～10：1、温度0～250℃で接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項22】 アルケニルまたはアルキルこはく酸無水物のアルケニルまたはアルキル基が炭素原子10～300個の炭素原子を有するものである請求項21の製造方法。

【請求項23】 ポリアミンがアミン窒素原子2～12個および炭素原子2～40個を有するものである請求項21の製造方法。

【請求項24】 ポリアミンがアミン窒素原子2～12個および炭素原子2～24個を有するポリアルキレンポリアミンである請求項23の製造方法。

【請求項25】 環状カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれるものである請求項21の製造方法。

【請求項26】 少なくとも一個の第一アミノ基又は第

6

二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0.2：1～10：1、温度0～250℃で反応させて該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換し、得られた変性こはく酸イミドを該こはく酸イミドに対して0.1～10当量のホウ素化合物と反応させて該こはく酸イミドのホウ素化合物を製造することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項27】 (a) アルケニル又はアルキルこはく酸無水物とポリアミンを、アルケニル又はアルキルこはく無水物対ポリアミンのモル比1：1～2：1、温度0～250℃で反応させ、少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドを製造し、(b) 得られた少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対アルケニル又はアルキルこはく無水物のモル比0.1：1～10：1、温度0～250℃で反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換し、得られた変性こはく酸イミドを該こはく酸イミドに対して0.1～10当量のホウ素化合物と反応させて該こはく酸イミドのホウ素化合物を製造することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【0001】
【産業上の利用分野】本発明は潤滑油中の分散剤および/または清浄剤(洗浄剤)として有用である添加剤の製造方法に関する。特に、本発明はこはく酸イミドのアミノ基窒素の一個以上をヒドロカルビルカーバメート、ヒドロキシヒドロカルビルカーバメートまたはヒドロキシポリオキシアルキレンカーバメートに転換させることにより、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造する方法に関する。本発明の方法により得られる変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられると改良された分散特性および/または清浄特性を有する。この変性こはく酸イミドはまた燃料中の清浄剤および/または分散剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは従前からアルキレンオキシドで変成され、そのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ誘導体が製造されてきた。これらアルキレンオキシド処理のこはく酸イミドは

40

40

40

40

40

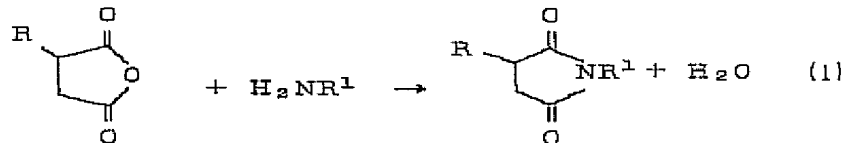
40

潤滑油に対する添加物として教示されている（米国特許第3,373,111号および第3,367,943号参照）。

【0003】米国特許第2,991,162号には、N-アルキルプロピレンジアミンをエチレンカーボネートと反応させカーバメートと尿素化合物より成る二成分系清浄剤添加物を生成させることによって得られるガソリン用気化器清浄添加剤が開示されている。米国特許第3,652,240号にはアミノアミドとエチレンカーバメートとの反応によって生成されたカーバメートである炭化水素燃料用気化器清浄添加剤が開示されている。

【0004】キャロル（Karol）らの米国特許第4,460,381号は燃料安定剤としてモノーまたはビスーこはく酸イミドの誘導体を開示している。キャロルらの米国特許第4,482,464号はグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸および2,2'-ビスーヒドロキシメチルプロピオン酸から選択されるヒドロキシアルキレンカルボキシル酸で処理することによって変性されたこはく酸イミドを開示している。米国特許第4,482,464号のこれら変性こはく酸イミドは潤滑油添加剤として開示されている。

【0005】米国特許第4,490,154号はアルケ*



【0009】（式中、Rは10～300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキル基で、R¹はポリアミン（複

【0010】一般にこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は10～300個の炭素原子である。本発明により得られる変性こはく酸イミドは炭素原子20個未満のアルケニルまたはアルキル基に対しても良好な清浄特性を有するが分散性はアルケニルまたはアルキル基が少なくとも炭素原子20個である時に増強される。従って、好ましい態様においてはこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は少なくとも炭素原子20個である。

【0011】本発明に用いられ得るこれらアルケニル又はアルキルこはく酸イミドは数多くの参考文献に開示されており、当技術分野において周知である。こはく酸イミドの基本的型態と「こはく酸イミド」なる術語の周辺の関連物質は、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に教示されており、それらの開示するところを本明細書中

*ニルサクシニルポリグリコールカーボネートエステル含有の燃料を堆積物制御添加剤として開示している。米国特許第3,216,936号は脂肪族アミン、ポリマー置換こはく酸および脂肪族モノカルボキシル酸から調製される製品を開示している。しかしこれらの特許には、本発明のやり方でこれらポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸を変性するという教示はなされていない。

【0006】発明の要旨

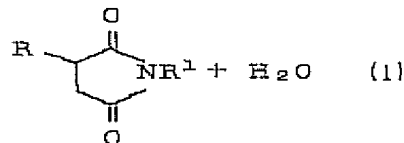
第一級または第二級アミノ基を有するポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドをカーボネートと反応させて、第一級または第二級アミノ基の少なくとも一つの窒素がヒドロカルビルオキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリ（オキシアルキレン）オキシカルボニルで置換された変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを作ることができることが今見出された。

【0007】本発明の詳細な説明

本発明において原料として用いるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはアルケニルまたはアルキル無水こはく酸を下記反応（1）：

【0008】

【化11】



に参考として引用する。「こはく酸イミド」なる語はアミド、イミドおよびこの反応によってまた生成されるアミジン種の多くを包含するものと当技術分野では理解されている。しかし主な生成物はこはく酸イミドであり、この語は上記反応（1）に示されるようなアルケニル置換こはく酸またはその無水物とポリアミンとの反応の生成物を意味するものとして、一般には受け入れられて来ている。本明細書中に用いられているように、この用語に含まれているのはアルケニルまたはアルキルモノー、ビスーこはく酸イミドおよび他の高次同族体である。

【0012】A（1）無水こはく酸

ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応によるアルケニル置換無水こはく酸の調製は、例えば米国特許第3,018,250号および第3,024,195号に記載されている。このような方法は、ポリオレフィンと無水マレイン酸との熱反応および塩素化ポリオレフィンのようなハロゲン化ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応を包含する。アルケニル置換無水こはく酸の還元は対応するアルキル誘導体を生成する。別法として、アルケニル置換無水こはく酸は本明細書中に参考として全部引用されている米国特許第4,388,471号および第4,450,281号に記載のように調製することがで

きる。

【0013】無水マレイン酸との反応に用いられるポリオレフィンポリマーは例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンのC₂乃至C₅モノオレフィンを主とする重合体である。この重合体はポリイソブチレンのような単独重合体でも、エチレンとプロピレン、ブチレン、またイソブチレン、などの共重合体のような、2個以上のオレフィンの共重合体でもよい。他の共重合体は、例えば1~20モル%の少ない方の量のコポリマー単体がC₂~C₅非共役ジオレフィン、例えばイソブチレンとブタジエンのコポリマーまたはエチレン、プロピレンと1,4-ヘキサジエンなどのコポリマーであるものを包含する。

【0014】ポリオレフィン重合体、すなわち前記Rで示されるアルケニルまたはアルキル基部分は通常約10~200個の炭素原子を含む。さらにより望ましくは12個~100個の炭素原子であり、最も望ましくは20~100個の炭素原子ではあるが。

【0015】オレフィンポリマーの特に望ましい群はポリブテンより成りこれらは一つ以上の1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの重合によって調製される。特に望ましいのは、イソブテン誘導の単位を実質的な比率で含有するポリブテンである。ポリブテンは少量のブタジエンを含有してもよいがブタジエンはポリマーに用いてもよく、用いなくてもよい。ポリマー中の単位の80%、望ましくは少なくとも90%をイソブテンが含有していることが最も多い。これらのポリブテンは当業者には周知の、商業的に容易に入手可能な物質である。これらの物質に関する開示は例えば米国特許第3,215,707号、第3,231,587号、第3,515,669号および第3,579,450号に見出され、又米国特許第3,912,764号にも同様に見出される。上記の特許は好適なポリブテンを開示するものとして参考として本明細書中に入れるものとする。

【0016】ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応に加えて他の多くのアルキル化炭化水素がアルケニル無水こはく酸を製造するために無水マレインと一緒に同様に用いることができる。他の好適なアルキル化炭化水素は環式、直鎖式、側鎖式および内部またはアルファ-オレフィンで100~4,500の範囲の分子量のものを包含する。または200~2,000の範囲の分子量のものがより望ましい。例えば、パラフィンロウの熱分解から得られるアルファ-オレフィンがそうである。これらオレフィンは長さが炭素原子5~20個の範囲であるのが一般的である。アルファ-オレフィンの他の源はエチレン成長プロセスであり、この場合偶数の炭素数のオレフィンが得られる。オレフィンの他の源はジ-グラ-触媒のような適当な触媒上でのアルファ-オレフィンの二量体比による。内部オレフィンはシリカのような好適な触媒上でアルファ-オレフィンを異性化することに

よって容易に得られる。

【0017】A(2) ポリアミン

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは、2~約12個のアミン窒素原子および2~約40個の炭素原子を有するポリアミンであるのが望ましい。ポリアミンは本発明に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造するためにアルケニルまたはアルキル無水こはく酸と反応される。ポリアミンはこはく酸イミド当り少なくとも一つの塩基性アミンを与えるように選ばれる。ハイドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリオキシアルキレンオキシカルボニルを生成する、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの窒素の反応は第二級または第一級アミンを経て効率的に進行すると信じられているので、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン原子の少なくとも一つは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。従って、こはく酸イミドが唯一つの塩基性アミンしか含有していない場合には、そのアミンは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。ポリアミンは、望ましくは約1:1~約10:1の炭素:窒素の比を有している。

【0018】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミン部分は(A)水素、(B)1~約10個の炭素原子のハイドロカルビル基、(C)2~約10個の炭素原子のアシル基、および(D)モノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび(B)と(C)との低級アルコキシ誘導体から選ばれる置換基で置換することができる。低級アルキルまたは低級アルコキシのような用語で用いられる「低級」とは1~約6個の炭素原子を含む基を意味する。ポリアミンの一つのアミンについている少なくとも一つの置換基は水素であり、例えばポリアミンの少なくとも一つの塩基性窒素原子は第1または第2アミノ窒素原子である。

【0019】本発明のポリアミン成分の記載に用いられているようなハイドロカルビルとは炭素と水素より成る有機基を表わし、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらの組合わせ、例えばアラルキルでよい。望ましくはこのハイドロカルビル基は、脂肪族不飽和物、すなわちエチレン系、アセチレン系、特にアセチレン系不飽和物、を比較的に含まないものであろう。本発明の置換ポリアミンはN-置換ポリアミンであるのが一般的だが必ずしもその必要はない。例示的なハイドロカルビル基および置換ハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、などのヒドロキシアルキル、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなどのケトアルキル、エトキシエチ

ル、エトキシプロピルプロポキシエチル、プロポキシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エチル、3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシル、などのようなアルコキシおよび低級アルケノキシアルキルを包含する。前述の(C)置換基のアシル基とはプロピオニル、アセチルなどのようなものである。より望ましい置換基は水素、C₁~C₆アルキルおよびC₁~C₆ヒドロキシアルキルである。

【0020】置換ポリアミンにおいては、置換基はそれを受容可能などんな原子にも見出される。置換原子、例えば置換窒素原子は幾何学的に非等価であるのが一般的で、その結果、本発明にその適用を見出す置換アミンは置換基が等価および/または非等価原子に位置しているモノーまたはポリ置換ポリアミンの混合物であってよい。

【0021】本発明にその適用を見出す、より望ましいポリアミンはアルキレンジアミンを含むポリアルキレンポリアミンであり、例えばアルキル置換ポリアルキレンポリアミンのような置換ポリアミンを包含する。望ましくはアルキレン基は2~6個の炭素原子を含有し、窒素原子の間に2~3個の炭素原子があるのが好ましい。そのような基はエチレン、1, 2-プロピレン、2, 2-ジメチル-プロピレン、トリメチレンなどで例示される。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、およびペンタエチレンヘキサミンを包含する。そのようなアミンは側鎖ポリアミンおよび前述の置換ポリアミンのような異性体にもわたり、ヒドロカルビル置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレンポリアミンのうち2~12個のアミン窒素および2~24個の炭素原子を含むものが特に望ましく、C₂~C₆アルキレンポリアミンが最も望ましく、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジプロピレントリアミンなどがそうである。

【0022】ポリアミン成分はまた複素環式ポリアミン、複素環式置換アミンおよび置換複素環式化合物を含んでよいが、この時複素環は酸素および/または窒素を含む1以上の5~6員環より成る。このような複素環は飽和または不飽和でもよく、また前述の(A)、(B)、(C)および(D)から選ばれた基で置換されたものでもよい。複素環は2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1, 2-ビス(N-ピペラジニル)エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン、2-メチルイミダゾリン3-アミノピペラジン、2-アミノピリジン、2-(3-アミノエチル)-3-ピロリン、3-アミノピ

ロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルフォリンなどのようなピペラジン類によって例示される。複素環のうち、ピペラジン類が所望のものである。

【0023】本発明の化合物を生成するために用いることができる典型的なポリアミンは以下のものを包含する。すなわち：エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1-3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピレンジアミン、N-(ベータアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエチル)-イミダゾリドン-2, N-(ベータシアノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミノ-9-オクタデカン、N-(ベータアミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1, 2-プロパン-ジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

【0024】好ましいポリアミンの他の群はプロピレンアミン、(ビスアミノプロピルエチレンジアミン)である。プロピレンアミンはアクリロニトリルとエチレンアミン、例えば式H₂N(CH₂)_zCH₂NH₂ (式中、zは1乃至5の整数)を有するエチレンアミンとの反応および引続いて行なわれる生成中間体の水素化によって調製される。従ってエチレンジアミンとアクリロニトリルから調製される生成物はH₂N(CH₂)_zNH(CH₂)₂NH(CH₂)_zNH₂となる。

【0025】多くの場合、本発明のこはく酸イミドの製造の際の反応物として用いられるポリアミンは単一化合物でなく、一つ以上の化合物が大部分であるが、その平均組成をもって示されている化合物である。例えばアジリジンの重合またはジクロロエチレンとアンモニアとの反応によって調製されるテトラエチレンペンタミンは低級および高級アミン族を両方とも、例えばトリエチレンテトラミン、置換ピペラジンおよびペンタエチレンヘキサミンを有するが、組成は主としてテトラエチレンペンタミンであり全アミン組成物の実験式もテトラエチレンペンタミンのそれに極めて近似する。最後に、本発明に用いられるこはく酸の調製においてはポリアミンのいろいろな窒素原子は幾何学的には等価でないが、幾つかの置換異性体が可能であり、最終製品の中に含まれるポリアミン調製方法とその反応はサイジウィック(Sidgwick)著の「窒素の有機化学」、クラレンドンプレス(Clarendon Press)、オックスフォード(Oxford)、1966年；ノラー(Noller)著「有機化合物の化学」、サウンダーズ(Saunders)刊、フィラデルフィア、第2版、1957年；およびカーカー-オスマー(Kirk-Othmer)著の「化学技術百科(Encyclopedia

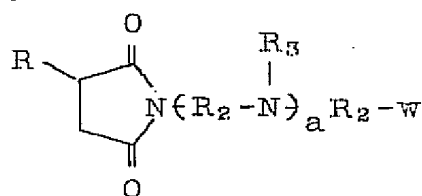
of Chemical Technology) 第2版、特に第2巻、ページ99~116に詳述してある。ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを生成するポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水こはく酸との反応は当技術分野において周知であり、米国特許第2,992,708号;第3,018,291号;第3,024,237号;第3,100,673号;第3,219,666号;第3,172,892号および第3,272,746号に開示されている。上記の特許がアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの調製を開示する参考文献として本明細書中に入れられる。

【0026】上記のように、「ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド」なる語はポリアミノアルケニルまたはアルキルモノーとビスーこはく酸イミドとの両方を指したアルケニルまたはアルキルポリこはく酸イミドの高級同族体をも指すものである。ビスーおよび高級同族体の調製は反応剤のモル比を制御することによって達成することができる。例えば主としてモノーまたはビスーこはく酸イミドより成る製品はポリアミンと無水こはく酸のモル比を制御することによって調製することができる。従って1モルのポリアミンが1モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸と反応されるならば、主としてモノーこはく酸イミドより成る製品が調製される。もし2モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸がポリアミン1モルと反応されるならば、ビスーこはく酸イミドが調製される。高級同族体も同様に調製することができる。

【0027】本発明の方法において用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの特に望ましい族は式I I:

【0028】

【化12】

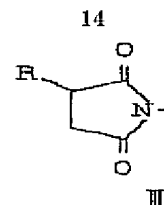


II

【0029】(式中、Rは10~300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、R2は炭素原子2~10個のアルキレンで、R3は水素、低級アルキルまたは低級ヒドロキシアルキル、aは0~10の整数、またwは-NH2かあるいは式I I I:

【0030】

【化13】



III

*【0031】(式中Rは炭素原子10~300個のアルケニルまたはアルキルである)の族を代表するが、ただし、wが上記の式I I Iの族である時には、aはゼロでなく少なくともR、の一つが水素である)によって代表することができる。

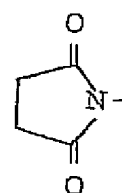
【0032】上記に示されるように、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは多くの場合式I Iで示される平均組成を有する異った化合物の混合物である。従って式I Iにおいては、R2とR3のそれぞれは他のR2とR3と同一でもよく異っていてもよい。

【0033】望ましくは、Rはアルケニルまたはアルキル基であり、炭素原子10~200個が好ましく、最も好ましくは炭素原子20~100個である。R2は炭素原子2~6個のアルキレンであるのが望ましく、最も望ましいのはエチレンかプロピレンかである。R3は水素であるのが望ましい。aは望ましくは1~6の整数である。

【0034】式I Iにおいてもポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは三つの基本部分から成っていると便宜上見なすことができる。すなわち、アルケニルまたはアルキル部分R、式:

【0035】

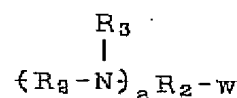
【化14】



【0036】によって代表されるこはく酸イミド部分、および族

【0037】

【化15】



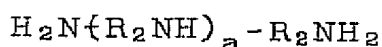
【0038】によって代表されるポリアミノ部分からである。

【0039】本発明に用いられる望ましいアルキレンポリアミンは一般に式:

【0040】

【化16】

15



【0041】(式中、 R_2 は炭素原子2～10個のアルキレン部分であり、 a は約0～10の整数)によって一般には代表される。しかし、これらアルキレンポリアミンの調製においては単一化合物が生成されず、ピペラジンのような環式複素環がアルキレンジアミンの中にある程度含まれることがある。

【0042】B 一つ以上の窒素原子がヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシハイドロカルビル

オキシカルボニル、またはヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルと置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドポリアミノ部分の一つ以上の窒素原子がヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが環式カーボネートとの反応、直鎖モノーまたはポリカーボネートとの反応、または好適なクロロフォルメートとの反応によって調製することができる。なお、このヒドロカルビル

基は1～約20個の炭素原子を含み、上記ヒドロキシハイドロカルビル基は2～約20個の炭素原子を含有する。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルは好適なクロロフォルメートとの反応で生成することができる。このように作られる製品は有効な潤滑油および燃料用分散清浄添加剤である。

【0043】本発明のヒドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるヒドロカルビルは脂肪族、芳香族またはこれらの組み合わせ、例えばアラキルであり得る炭素と水素より成る有機基を指す。この

ヒドロカルビル基は約1～20個の炭素原子、望ましくは2～10個の炭素原子、また最も望ましくは2～7個の炭素原子を含有する。好適なヒドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、などのアルキル、プロピニル、イソブテニル、ヘキシニル、オクテニル、などのアルケニル、ベンジルおよび類似物のようなアラキル、フェニル、ナフチルおよび類似物のようなアリールである。

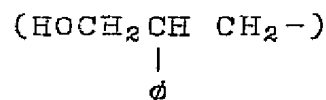
【0044】本発明のヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は、1～6個のヒドロキシ基、望ましくは1～3個、より望ましくは1～2個のヒドロキシ基、そして最も望ましくは1個のヒドロキシ基を含有する炭素と水素より成る有機基を指す。幾つかのケトンおよびアルデヒド基がこれらヒドロキシ置換ハイドロカルビルに存在していることも可能である。望ましい態様においては、このヒドロキシハイドロカルビル基はケトンやアルデヒド基を含有していない。このヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は2～20個の炭素原子、

16

望ましくは2～10個の炭素原子最も望ましくは2～7個の炭素原子を含む。好適なヒドロキシハイドロカルビル基は2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、2,3-ジヒドロキシプロピルおよび類似物のようなヒドロキシアルキルである。幾つかのヒドロキシアルキルはまた3-ヒドロキシプロピレン($HOCH_2CH=CH_2$)のように「ヒドロキシアルキレン」と名付けられてもよく、上記に定義のヒドロキシアルキルなる語の中に含まれる。他の好適なヒドロキシハイドロカルビル基は3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピル

【0045】

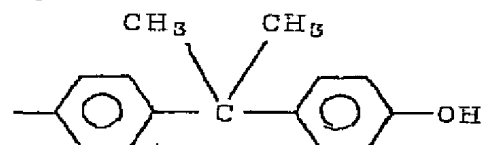
【化17】



【0046】1-ヒドロキシ-4,4'-ジフェニレンジメチルメタン

【0047】

【化18】

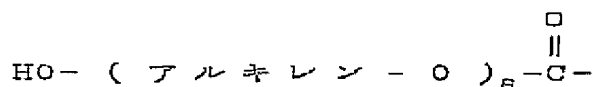


【0048】および類似物のようなヒドロキシアラキルである。

【0049】本発明のヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニル成分を記述するのに使われるヒドロキシポリ(オキシアルキレン)は $C_2 \sim C_{30}$ オキシアルキレン単位を2～30個含有するポリマーを指し、式：

【0050】

【化19】



【0051】(式中、アルキレンは $C_2 \sim C_{30}$ アルキレン基であり、 s は2～30の整数である)によって代表することができる。

【0052】B(1) 環式カーボネート

こはく酸イミドの一つ以上の窒素がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートとの反応によって調製される。この反応は、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起させるに十分な温度にて行なわれる。特に、約0℃～約250℃の反応温度がより

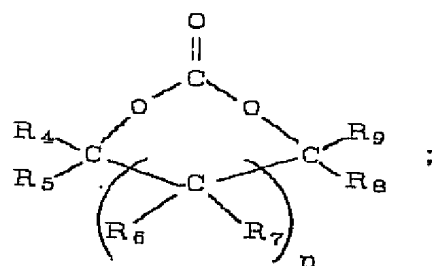
望ましく、約100℃～200℃の温度がより望ましく、また150℃～180℃の温度が最も望ましい。

【0053】反応はきれいに行なわれる。すなわち、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートはともに適当な比で混ぜ合わされ、触媒なしでもあるいは酸、塩基またはLewis酸触媒の存在のもとでもよく、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒は例えばリン酸、3 弗化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを含む。

【0054】別法としては、この反応は希釈剤中で行うことができる。例えば反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で混ぜられ、次いで反応温度で攪拌されてよい。反応の完結後、揮発性成分を放散してよい。希釈剤が用いられる時には、それが反応物や生成する製品に不活性であることが望ましく、そして効果的攪拌を起すに十分な量だけ用いられるのが一般的である。

【0055】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに含まれていることがある水は反応の前あるいはその間に反応系から共沸あるいは蒸留によって除去してもよい。反応完結後、系は高温(100℃～250℃)減圧下で放散され、製品中に存在している揮発性成分を除去してよい。

【0056】上記方法の他の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンが系の前段で添加され、有機カーボネートが系のより後段で加えられる連続系である。そのような連続系では、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンの混合がなされた後の*



(1)

【0061】

* どんな時間においても有機カーボネートを添加してよい。アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンとの混合後2時間以内に有機カーボネートが添加されるのが望ましく、それもアミンの大部分がこの無水物と反応した後のほうが望ましい。

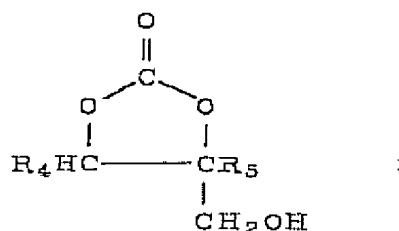
【0057】連続系では反応温度は反応効率を最大にするように調整することができる。従って、アルキルまたはアルケニル無水こはく酸とポリアミンとの反応に用いられる温度は、この生成物を環式カーボネートと反応させるために維持している温度と同一でもあるいは異っていてもよい。このような連続系では反応温度は一般に0～250℃の間、望ましくは125～200℃の間、そして最も望ましくは150～180℃の間である。従って、本発明の他の面は(a)アルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと反応させるに十分な温度で接触させること、および(b)次に上記の(a)の生成物を環式カーボネートと反応させるに十分な温度で接触させることより成る連続法である。

【0058】本発明の方法に用いられる環式カーボネート：ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素のモル比は一般に約0.2：1～約10：1の範囲である。もっとも約0.5：1～約5：1であるのが望ましく、より望ましくは1：1～3：1で、また他の望ましい態様では2：1である。

【0059】この反応は一般に0.5乃至10時間で完結する。望ましい環式カーボネートは、

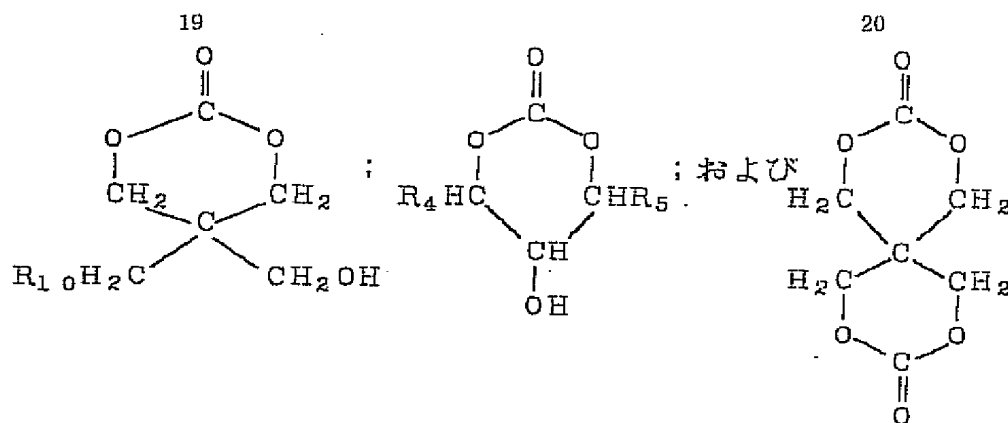
【0060】

【化20】



(2)

【化21】



(3)

(4)

(5)

【0062】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は水素または炭素原子1~2個の低級アルキル基から独立的に選ばれ、 R_7 は水素かヒドロキシ基であり、 n は0または1の整数である)を包含する。

【0063】本発明に用いられる望ましい環式カーボネートは上記の式(1)のものである。望ましい R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は水素かメチル基である。最も望ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は n が1の時には水素である。 R_7 は最も望ましくは水素またはメチル基であり、一方 R_1 、 R_2 および R_3 は n がゼロの時水素である。

【0064】以下は本発明に用いられる好適な環式カーボネートの例である。すなわち1, 3-ジオキソラン-2-オン(エチレンカーボネート)；4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン(プロピレンカーボネート)；4-ハイドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-メチル-5-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-5-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；1, 3-ジオキササン-2-オン；4-4-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5, 5-ジハイドロキシメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5-ハイドロキシ-1, 3-ジオキササン-2-オン；5-ハイドロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；5-メチル-5-プロピル-1, 3-ジオキササン-2-オン；4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン；4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン及びスピロ[1, 3-ジオキササン-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-ジオキササン-2'-

シクロヘキサノン]。他の好適な環式カーボネートはソルビトール、グルコース、フラクトース、ガラクトースおよび類似物のような糖類から、また C_{10} ~ C_{30} オレフィンから調製のビスコナルジオールから当技術分野に既知の方法によって調製することができる。

【0065】これら環式カーボネートの幾つかは1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンのような商業的に入手可能である。環式カーボネートは既知の反応によって容易に調製することができる。例えば、ホスゲンと好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1, 3-ジオールとの反応は本発明の範囲の使用に供するカーボネートを生成する。例えば本明細書中に参考として引用されている米国特許第4, 115, 206号のように。

【0066】同様に、本発明に有用な環式カーボネートは好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1, 3-ジオールと例えばジエチルカーボネートとエステル交換条件下においてエステル交換することによって調製することができる。例えば、環式カーボネートの調製を教示するものとして本明細中に引用されている米国特許第4, 384, 115号および第4, 423, 205号を参照のこと。

【0067】本明細書に用いられている「アルファアルカンジオール」なる語は、置換位がお互いに隣接している二つのヒドロキシ置換基を有しているアルカン基を意味する。アルファアルカンジオールの例は1, 2-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオールおよび類似物を包含する。

【0068】「アルカン-1, 3-ジオール」なる語は置換位がベータ位置である二つのヒドロキシ置換基を有するアルカン基を意味する。つまり、ヒドロキシ置換炭素原子の間にメチレンまたは置換メチレン基部分がある。アルカン-1, 3-ジオールの例はプロパン-1, 3-ジオール、ペンタン-2, 4-ジオールおよび類似物を包含する。

【0069】本明細書に用いられている「ヒドロキシハ

20

30

40

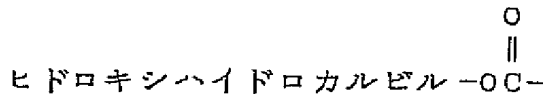
50

21

「ヒドロカルビル オキシカルボニル」なる語は基：

【0070】

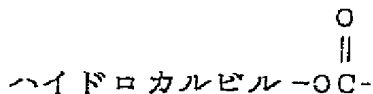
【化22】



【0071】を指す。「ヒドロカルビル オキシカルボニル」は基：

【0072】

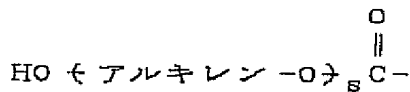
【化23】



【0073】を指し、また「ヒドロキシポリ（オキシアルキレン）オキシカルボニル」は基：

【0074】

【化24】

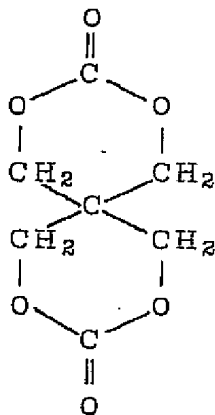


を指す。

【0075】本明細書に用いられる「スピロ〔1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕」は基：

【0076】

【化25】



【0077】を意味する。

【0078】本明細書に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対するモル仕込比とは、反応に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のモル比がこはく酸イミドに含まれている塩基性窒素の理論的数に基いているということを意味する。従って一当量のトリエチレンテトラアミン（TETA）が一当量の無水こはく酸と反応されると生成するモノこはく酸イミドは理論的には3個の塩基性窒素を含むことになる。つまり1なるモル仕込比は1モルの環式

22

カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）が塩基性窒素それぞれに添加されること、またはこの場合3モルの環式カーボネートがTETAから調製されるモノこはく酸イミド各モルに対するとすることを必要とする。

【0079】本発明に用いられる1, 3-ジオキサノン-2-オンを調製するのに用いられるアルファアルカンジオールは商業的に入手可能であるが、または当技術分野に既知の方法によって対応するオレフィンから調製することができる。例えば、オレフィン是最初過酢酸または過酸化水素などの過酸と反応され、対応するエポキシドが生成し、ついで酸または塩基触媒下にこれがアルファアルカンジオールへ容易に加水分解される。他の方法においては、オレフィンが最初にジハロ誘導体へハロゲン化され、まず酢酸ナトリウム次に水酸化ナトリウムでの反応により引続いてアルファアルカンジオールまで加水分解される。このように用いられるオレフィン当技術分野において既知である。本発明に用いられる1, 3-ジオキサノン-2-オンを調製するのに用いられるアルカン-1, 3-ジオールは商業的に入手可能のものかあるいは標準技法、例えばマロン酸を誘導して調製してもよい。

【0080】4-ヒドロキシメチル1, 3-ジオキサノン-2-オン誘導体および5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサノン-2-オン誘導体は米国特許第4, 115, 206号の方法におけるグリセロールまたは置換グリセロールを用いることによって調製することができる。そのように調製された混合物は所望ならば常法に従って分離することができる。望ましくは混合物がそのまま使われることである。

【0081】5, 5-ジヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサノン-2-オンは当量のペンタエリスリトールを当量のホスゲンかジエチルカーボネート（または類似物）とエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

【0082】5-ヒドロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサノン-2-オンは当量のトリメチロールエタンを当量のホスゲンかジエチルカーボネート（または類似物）とエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

【0083】スピロ〔1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕は当量のペンタエリスリトールと二当量のホスゲンまたはジエチルカーボネート（または類似物）とをエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

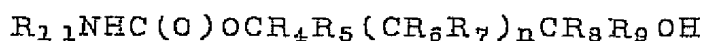
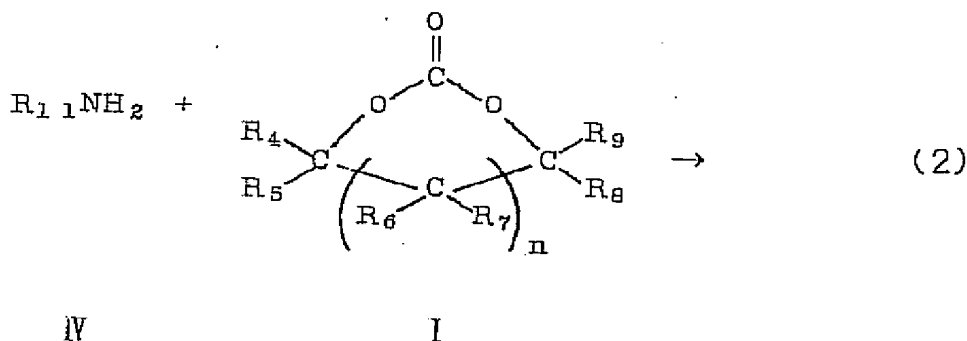
【0084】式Iの環式カーボネートが環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を説明するのに用いられる。本発明に用いられる他の環式カーボネートも同様反応することが理解さ

れるべきである。環式カーボネートは、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1および第2アミンと反応して2つの型の化合物を生成することができる。最初の場合、第1アミンや幾つかの第2アミンのような非拘束アミンを含む強塩基は当量の環式カーボネート*

*ートと反応して以下の反応(2)に示されるカルバミン酸エステルを生成する。

【0085】

【化26】



V

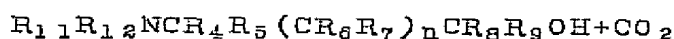
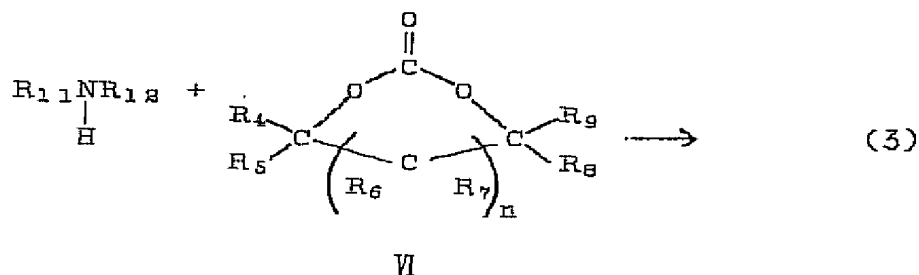
【0086】式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および n は上記に定義したものであり、 R_{11} はポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの残りの部分である。この反応でアミン窒素がカーバメート、Vの生成によって非塩基性にされている。

※うな拘束塩基は当量の同じ環式カーボネートと反応して反応式(3)において下に示されるように CO_2 を放出してヒドロキシアルキレンアミン結合を生成する。

【0088】

【化27】

【0087】第2の場合において拘束第2級アミンのよ※

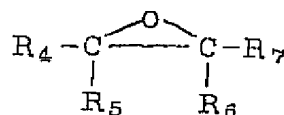


VII

【0089】式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} および n は上に定義したものであり、 R_{12} はアミンを拘束するアルキルまたはアルキレン結合である。40
反応(1)のカーバメート生成物と違って、反応(2)のヒドロキシアルキレンアミン生成物はその塩基性を保持している。これらヒドロキシアルキレンアミン誘導体、VIII($n=0$ の時)は、式：

【0090】

【化28】



VIII

【0091】の置換エチレンオキサイドをアルキレンまたはアルキルこはく酸イミドへ添加することによって生成される物に類似していると信じられている。なお式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は前記に定義された通りである。(例えば米国特許第3,367,943号および第3,377,111号を参照)。

50 【0092】理論的には、第1および第2アミンのみが

こはく酸イミドのポリアミン部分に用いられているならば、カーバメート反応が反応(1)に従うか反応(2)に従うかの決定はAV(アルカリ値、試料1グラム中のKOH、ミリグラムとして表される塩基の量を指す)を観測することによって行うことができる。従って反応がすべて上記(1)に従って進むならばそれぞれの塩基性窒素に対して当量のカーバメートを反応させることによって調製される反応生成物はAV値ゼロを示すはずである。つまり、ポリアミン部分中の塩基性アミンがすべて非塩基性のカーバメートに転換されたのである。

【0093】しかし前記したように、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペンタミン(例えばテトラエチレンペンタミン-TEPAおよびトリエチレンテトラミン-TETA)のようなアルキレンポリアミンは塩基性窒素量の30%にものぼる第3アミン(ピペラジンなど)を含有する。本発明者はどんな理論にも限定することを望まないけれども、これら第3アミンは、塩基性ではあるけれども、カーボネートとの反応性はないということが信じられている。従って反応が前記(1)の反応式に従ってのみ進むにしても、最初のAVの約30%のAVが最終生成物に保持され得る。それにしても、製品中のAVが極めて小さくなることは反応生成物中の実質的な部分がカルバミン酸エステルを含有しているという顕著な証拠である。

【0094】実際、塩基性窒素それぞれに対して略当量のエチレンカーバメートを添加することは、モノこはく酸イミド(1)、ビスこはく酸イミド(2)およびモノこはく酸イミド(3)に対するAVを非常に低下させる。これは、最初の当量エチレンカーボネートの実質*

* 的な部分がこはく酸イミドに加えられて、反応(1)を経てヒドロキシハイドロカルビルカルバミン酸エステルを生じていることを示している。

1. こはく酸イミド(1)はトリエチレンテトラミン(TETA)とポリイソブテニル無水こはく酸(平均分子量M反転W=1050)との反応生成物でありTETAのポリイソブテニル無水こはく酸に対するモル比は0.90である。次に希釈油が添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

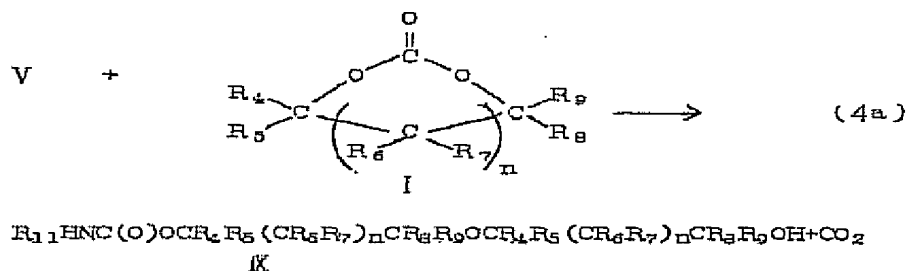
2. こはく酸イミド(2)はテトラエチレンペンタミン(TEPA)とポリイソブテニル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物である。ポリイソブテニル無水こはく酸に対するTEPAのモル比は0.5であり、ビスこはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

3. こはく酸イミド(3)はテトラエチレンペンタミン(TEPA)とポリイソブテニル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物である。TEPAのポリイソブテニル無水こはく酸に対するモル比は0.87であり、モノこはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

【0095】一方において、これらの反応にエチレンカーボネートの第2の当量を添加してもAV値をより非常に低下させるには至らない。これは、反応性アミノ窒素があるならば追加のカーボネートが前記(2)の反応に従って反応しヒドロシアルキレンアミンを生成するか、あるいは以下の反応式3(a):

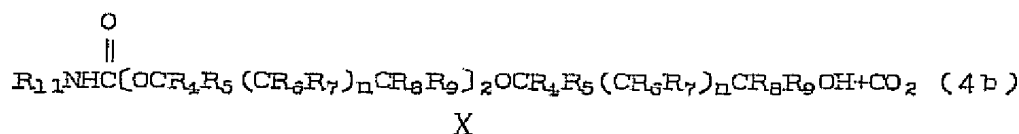
【0096】

【化29】



【0097】(式中、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₁およびnは前に定義した通り)に示されるようにカーバメートのヒドロキシ基と反応することを示唆するものである。

【0098】反応4aの工程は追加的なカーボネートが※



【0100】(式中、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、およびR₁₁は前記の定義通り)に示されるように

※生成物IXへ添加されることを可能ならしめ、ヒドロキシトリ(オキシアルキレン)カーバメートを以下の反応式3(b):

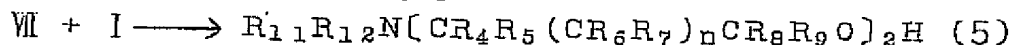
【0099】

【化30】

生成させる。上記の反応から明らかなように、カーバメートのポリ(オキシアルキレン)部分は、単により多く

のカーボネートを添加しヒドロキシポリ (オキシアルキレン) カルバメートを生成させることによって、何回でも、一般には10回あるいはそれ以上まで繰返すことができる。

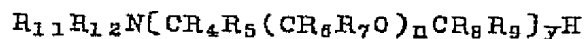
【0101】同様に、追加のカーボネート当量が反応式*



【0103】(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} および R_{12} は前に定義した通り)に示される。カーボネートを何度も添加して上記(5)の反応を繰返すと以下の式XII:

【0104】

【化32】

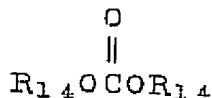


XII

【0105】(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} および R_{12} および n は前に定義の通りで、 y は3乃至10の整数)のヒドロキシアルキレンポリ (オキシアルキレン) アミンが生成される。

【0106】上記の反応(4)および(5)は末端のヒドロキシ基とアクリルカーボネート結合を生成することもできる。同様に、 R_{11} (または R_{12})が水素ならば追加のヒドロキシアルキレンがアミノ基へ添加することができる。

【0107】従って、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応が混合生成物を生成することが期待される。こはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル仕込比が約1または1未満である時こはく酸イミドの第1級および第2級アミンの大部分がヒドロキシハイドロカルビルカルバミン酸エステルに転化されたことが期待される。幾つかのヒドロキシハイドロカルビルアミン誘導体もまた※



XIII

【0112】式中、 R_{14} は炭素原子1~約20個の独立にハイドロカルビル基で、 R_{15} は炭素原子2~20個のヒドロキシハイドロカルビル基で、 R_{16} は炭素原子2~20個の2価のハイドロカルビル基であり、 m は0~10以上の整数であり、 n は1~200の整数である。

【0113】望ましくは、 R_{14} は炭素原子1~10個のハイドロカルビルであり、 R_{15} は炭素原子2~10個のヒドロキシハイドロカルビルであり、 R_{16} は炭素原子2~10個の2価ハイドロカルビル基であり、そして n は★

* (3) のヒドロキシアルキレンアミン誘導体、VIIのヒドロキシ基へ等しく添加され、以下の反応式(5):

【0102】

【化31】

XI

※生成される。モル比が1より大きくされる時カルバミン酸エステルとヒドロキシハイドロカルビルアミン誘導体とのポリ (オキシアルキレン) ポリマーが期待される。

【0108】スピロ [1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン] が用いられると、内部環化生成物が生成し、二つのこはく酸イミドの間を交叉結合することが期待される。

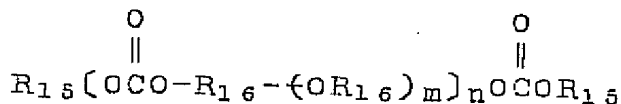
【0109】ある場合には、これらの反応で生成されたカルバミン酸エステルの比率を増大することが望ましいこともある。これは、温度や環式カーボネートの添加速度のような反応条件を変えること、あるいは第1級アミンを大きな百分率で有するポリアミンを用いることによって達成することができる。他の方法はアルキル置換(すなわち R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 または R_6 の一つ以上がアルキル基)またはヒドロキシアルキル置換カーボネートを用いることでできる。さらに他の方法は6員環の環式カーボネートを用いることであろう。

【0110】B(2) 直鎖式モノまたはポリカーボネート

直鎖カーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと反応してカルバメートを生成する。好適な直鎖カーボネートは式XIIIのモノカーボネートと式XIVのポリカーボネートを共に含む:

【0111】

【化33】



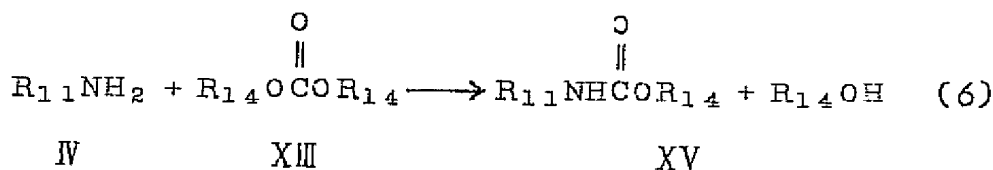
XIV

★望ましくは1~100の整数であり、最も望ましくは1~10である。

【0114】モノカーボネート、XIIIはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミンと反応し、同時にアルコール、 R_{14}OH を放出しながら以下の反応式(6):

【0115】

【化34】



【0116】(式中、 R_{11} と R_{14} は前記のように定義されたもの)のように反応すると信じられている。

【0117】反応(6)はモノカーボネートをポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと接触させることによって行われる。反応はモノカーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起すに十分な温度にて行われる。特に約100℃～約250℃の反応温度が望ましく、約150℃～250℃の温度が最も望ましい。

【0118】反応はきれいに行うことができる。すなわち、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとカーボネートの両方共に適当な比率で、単独でもよく、または酸、塩基またはルイス酸の存在下でもよく、一緒にされ、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3弗化ボロン、アルキルまたアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを包含する。

【0119】別法としては、この反応は希釈剤中で行うこともできる。例えば、この反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にし、次いで反応温度で攪拌することができる。反応の完結後に揮発性成分を追いつ出すことができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成した製品に対して不活性であることが望ましく、また効果的な攪拌が可能となるように十分な量で用いることが一般的である。

【0120】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸ま*

*たは蒸留法を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温(100℃～200℃)および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

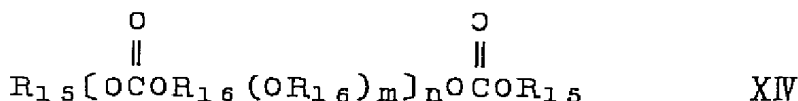
【0121】上の方法の他の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンが流れの前段に添加されるが一方ハイドロカルビルカーボネートは系のよりはるか下流側に加えられる連続流れの系である。

【0122】本発明の方法に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに対するハイドロカルビルカーボネートのモル比は一般には約0.2:1～約1:1の範囲、望ましくは0.5:1～約1:1であり、また最も望ましくは0.7:1～約1:1である。反応は一般に0.5～10時間以内から完結する。

【0123】好適なモノカーボネート、XIIIは当技術に周知の条件を用いてジエチルカーボネートまたは同様な物質をエステル交換することによって調製することができる。好適なモノカーボネートはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジベンジルカーボネートおよび類似物を含む。

【0124】直鎖ポリカーボネートは一般式：

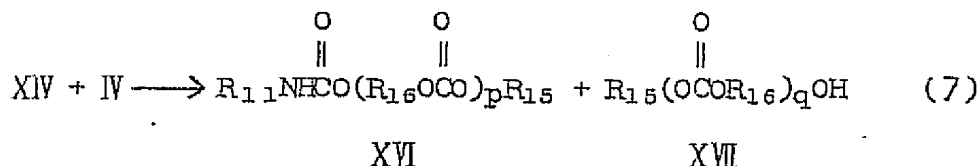
【0125】
【化35】



【0126】(式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 m および n は前に定義されている)を有する。これらポリカーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第40

*1級または第2級アミンと反応し以下の式(7)：

【0127】
【化36】



【0128】(式中、 R_{11} 、 R_{15} および R_{16} は前に定義されたもので p と q は $p+q=n$ のようにされた整数である)で示されたカーバメートを生成する。ただしこの図では説明のために m は0に限定されている。ポリカー

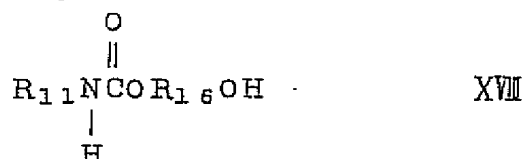
ボネートの、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの別の第1級または第2級アミンとのより以上の反応はXVIまたはXVIIからのカーバメートの付加的単位を分割する。従って、ポリカーボネートとポ

31

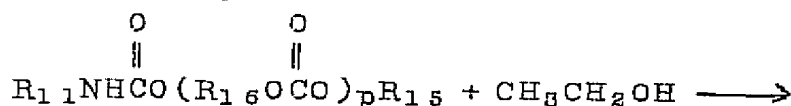
リアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を続けていると、ポリカーボネートの大きさが小さくなり、もはやカーボネートと反応する反応性アミン窒素がなくなってしまうかあるいはポリカーボネートのそれぞれのカーボネート単位が第1または第2アミンと反応してしまつて式：

【0129】

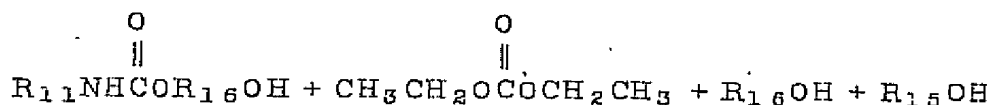
【化37】



【0130】（式中、 R_{11} と R_{16} は前に定義したもの）の化合物を生成するまでにいたる。用いられるポリカー*



XVI



(8)

XVIII

【0132】に示される式XVIのカーボネート機能基を除去することができる。式XVIIのカーバメートはエチレンカーボネートのような環式カーボネートで処理されて、前記の式Xと同様なヒドロキシポリオキシアルキレン誘導体を生成することができる。

【0133】反応(7)はポリカーボネートXIVとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、IVとの反応を起すに十分な温度で行なわれる。特に、約0℃～約250℃の反応温度が望ましく、約100℃～200℃の温度が最も望ましい。

【0134】反応はきれいに進行することができる。すなわちポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとポリカーボネートがともに適当な比率で一緒にされ、単独でもよくまたは酸、塩基またはルイス酸触媒のような触媒の存在下でもよいが、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3弗化ボロン、アルキルまたはアリアルスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを包含する。

【0135】別法としては、反応を希釈剤中で行うことができる。例えば、反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にすることができる。反応完結後揮発性成分を分散することができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成する製品

32

* ボネートの量を制御して、そこに含まれているカーボネート単位の全数が存在している第1および第2アミンの全数より小さくなるようにすれば、式XVIIのカーバメートが生成する。もし過剰のポリカーボネートが用いられてカーボネート単位の全数が存在している第1級または第2級アミンの全数よりも大きい場合には、一つ以上のカーボネート単位を含んでいる式、XVIのカーバメートが生成される。これらカーバメートは有用な分散清浄剤であり潤滑油または燃料にそのまま添加することができる。別法としては、式XVIのカーバメートはエステル交換条件下で高温にて過剰のエタノールのようなアルコールで処理して、下記の反応式(8)：

【0131】

【化38】

に対して望ましくは不活性であり、一般には効果的な攪拌を確保するに十分な量だけ用いられる。

【0136】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸または蒸留を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温(100℃～250℃)および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

【0137】上記の方法の別の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンは流れの前段に添加されるが一方ポリカーボネートは系のより下流側において加えられる、連続流れの系である。

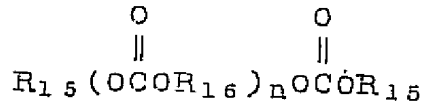
【0138】本発明の方法に用いられるポリカーボネートのそれぞれのカーボネート単位の、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素に対するモル比は一般には約0.1:1～約5:1の範囲である。もっとも約0.5:1～約1:1が望ましいけれども、反応は一般に0.5～10時間以内から完結する。

【0139】好適なポリカーボネートは米国特許第4,423,205号に記載のように調製することができる。この特許はポリカーボネートの調製法を教示するも

33

のとして本明細書中に参考文献として引用する。

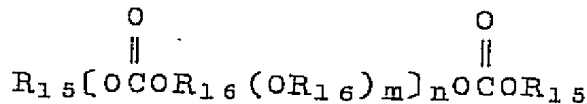
【0140】式XIVのポリカーボネートの調製においてエチレングリコール、プロピレングリコールおよび類似物のような好適なヒドロカルビルグリコールの過剰がエステル交換条件下にジエチルカーボネートのような*



【0142】しかし実際には、炭酸ガスがこの反応中に発生し生成するポリカーボネートも以下に示されるようなオキシヒドロカルビルを幾つか含有する。

【0143】

【化40】

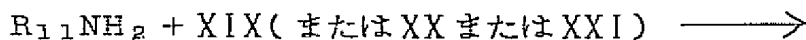


【0144】なお式中、mは一般に0~10またはそれ以上の整数であり、ヒドロカルビルは用いられたヒドロカルビルグリコールから誘導されるものである。n個のカーボネート単位の間のオキシヒドロカルビル含有量はカーボネート単位毎に異なる。

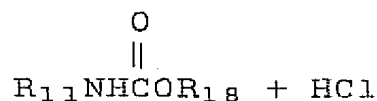
【0145】本発明に使用するのに望ましいポリカーボネートはR₁₅がヒドロキシアルキレン基で、R₁₆がアルキレン基であってアルキレンが炭素原子2~10個、望ましくは2~5個のものである。他の望ましいポリカーボネートはR₁₅がHO-アリアル- R_{17} -アリアル-でR₁₆が-アリアル- R_{17} -アリアル-でR₁₇が炭素原子2~5個のアルキレンでアリアルはC₆~C₁₀のアリアルである。好適なアリアルはベンジルおよびナフチルを含む。

【0146】B(3) クロロホーメート

クロロホーメートおよび他のハロホーメートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミン窒素と反応しカーバメートを生成する。好適なクロロホーメートは以下の式XIXのハイド※



IV



XXII

【0151】(式中、R₁₁とR₁₈は前に定義した通り)に示されるようにカーバメートを生成する。

【0152】反応(9)はクロロホーメートXIX(またはXXまたはXXI)をポリアミノアルケニルまたは

34

* ジヒドロカルビルカーボネートへ添加され、式XIV(a)のポリカーボネート(すなわちm=0)を理論的に製造する。

【0141】

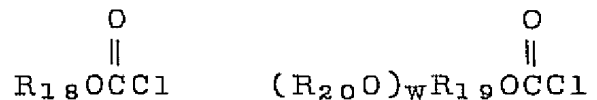
【化39】

XIV(a)

※ロカルビルクロホーメート以下の式XXのヒドロキシ保護ヒドロカルビルクロホーメートおよび式XXIのヒドロキシ保護ポリ(オキシアルキレン)クロホーメート:

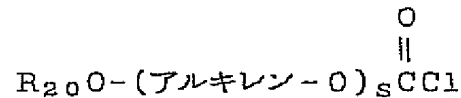
【0147】

【化41】



XIX

XX



XXI

【0148】ここで式中wは1~6の整数、R₁₈は炭素原子1~20個のヒドロカルビル、R₁₉は炭素原子2~20個のヒドロカルビル、R₂₀はヒドロキシ保護基、アルキレンはC₂~C₆のアルキレン基、そしてsは2~30、望ましくは2~20の整数。

【0149】式XIX、XXおよびXXIのクロロホーメートは第1級または第2級アミンと反応して以下の反応式(9):

【0150】

【化42】

(9)

アルキルこはく酸イミド、IVと接触させることによって行なわれる。反応はそのままかあるいは好適な不活性希釈剤中で行うことができる。好適な希釈剤はエチルアセテート、トルエン、キシレン、油および類似物を含

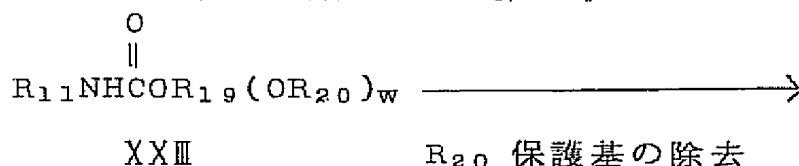
む。ピリジン、トリエチルアミンおよび類似物のような有機塩基を発生した酸を除去するためにこの反応に添加することができる。しかし、望ましくは、塩基の添加の必要性がなくなるように反応完結後に反応溶液をアルカリ水 (pH 8~9) またはアルカリ塩水 (pH 8~9) で洗浄することによって発生した酸が除去されることである。反応は一般に-78℃~50℃、望ましくは0℃~30℃で行なわれる。しかし、クロロホーマートXXまたはXXIが用いられ、保護R₂₀基がトリクロロアセテートである時は、低温、つまり-78℃~0℃を用い

ると副生物が生成するのを防止する助けになるので、この目的のためには望ましい可能性がある。反応は一般には0.5~24時間内から完結する。しかし、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含有しているならば、反応

(9)を十分低い温度で行い、クロロホーマートとヒドロキシ基が反応してカーボネートが生成することを防止するのが望ましい。一般的には、-78℃~0℃の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いずれにしろ、クロロホーマート反応の間ヒ

ドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこはく酸イミドの第1または第2アミノ窒素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルカノール (例えばエタノール) で生成物を後処理することによって容易に除去することができる。

【0153】水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、濾過などのような従来の技法によって、さらに単離する*



XXIV

【0158】に示されるような反応の完結の際に行うことによって除去することができる。より極端な反応条件 (すなわち、より高温またはpH>9~10) になると生成物の分解が起ることになる。他のR₂₀保護基の除去は当技術において周知である。例えばベンジルおよびカルボベンゾキシ保護基は、炭素上のパラジウムのような好適な触媒を用いる水素化によって容易に除去することができる。同様にカルボベンゾキシ保護基も三弗化酢酸によって容易に除去される。

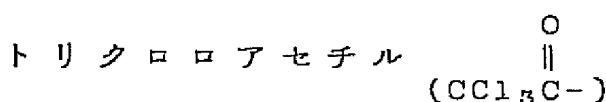
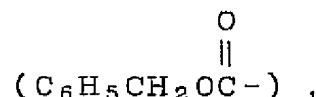
【0159】付加的なクロロホーマート、XIX、XX、またはXXIが反応に加えられると、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または

* ことができるが、付加的な単離をすることなく反応(10)に用いることもできる。

【0154】クロロホーマート、XXおよびXXIに用いられるヒドロキシ保護基R₂₀は、反応条件下でクロロホーマートまたはこはく酸イミドのアミンと反応する官能性を含まないヒドロキシ保護基なら許容できる。好適な保護基はベンジル、カルボベンゾキシ

【0155】

【化43】



【0156】および類似物を含む。特定の保護基が何んであるかは、反応(9)の完結後にヒドロキシ基から容易に除去し得るかぎり決して臨界的でない。例えばトリクロロアセチルはアルカリ塩水洗浄 (pH 8~9) によって、またはジアルキルアミンの添加 (例えば、反応媒体中ヘジメチルアミンまたはジ-n-ブチルアミンを) によって、またはpH 9~10で水を約30%含有するテトラヒドロフランの水溶液によって、以下の反応(10) :

【0157】

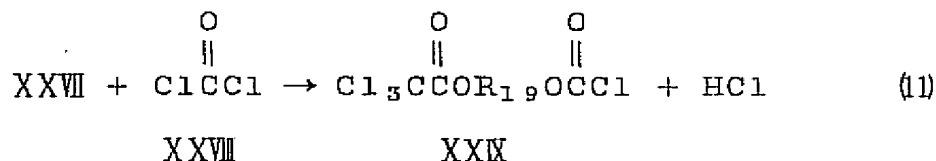
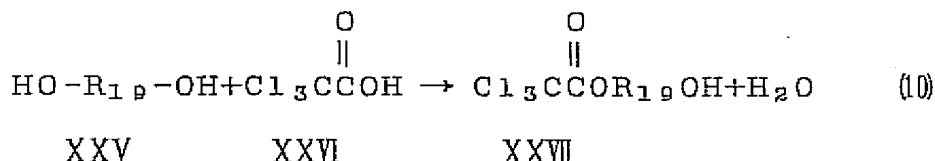
【化44】

第2級アミンと反応し、これらをカーバメートへと転化する。望ましくは、少なくとも20%の第1級および第2級アミンをカーバメートへ転化することで、より望ましくは第1級および第2級アミンの少なくとも50%をカーバメートへ転化させることで、最も望ましくは全ての第1級および第2級アミンをカーバメートにすることである。

【0160】一般に、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドにおける最大カーバメート生成はクロロホーマート対アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの理論的塩基性窒素のモル比0.7:1~約1:1を採用することによって得られる。ある場合はクロロホ

ーメートをわずかに過剰にすることによって反応速度を増大させることができる。

【0161】式XIXの好適なクロロホーメートはホスゲンとの反応によって対応するアルコールから調製されたC₁～C₁₀アルキルクロロホーメートを包含する。アルコールは商業的に市販されているものでも、あるいは熟知の技法によって対応するカルボキシル酸の還元によって容易に調製してもよい。式XX(w=1)の好適な*



【0163】なお式中、R₁₉は前に定義した通りである。

【0164】反応(10)は従来のエステル化反応であり、ジオール、XXVを酸XXVIと一緒にしてモノエステルXXVIIを生成させることによって行なわれる。ジエステルの生成を防止するために、過剰のジオール、XXVが採用される。一般には、酸の当量あたり1.1～4当量のジオール、XXV、望ましくは2当量が反応(10)に用いられる。より大きい過剰分を用いることもできる。反応は単独でもあるいはトルエンやベンゼン及び類似物のような好適な希釈剤中で用いることもできる。反応中に発生する水は、ディーン・スターク(Dean-Stark)捕集器によって容易に除去することができる。製品エステル、XXVIIはクロマトグラフィー、濾過などの従来の技法によって単離することができる。

【0165】別法としては、モノエステル、XXVIIはグリコールXXVのジエステルを作り次いで一方のエステルをアルコールに加水分解し、モノエステルXXVIIを生成させることによって調製することもできる。

【0166】反応(11)はトルエン、ベンゼンなどのような好適な不活性希釈剤にエステル、XXVIIを添加することによって行われる。ホスゲン、XXVIが次いである時間で系に添加される。一般に過剰のホスゲンがエステル、XXVIIの当量あたりに加えられる。反応は-10℃～10℃で行われ、一般には1/2～12時間内で完結する。副生物の生成を防止する必要があるならば、エステル、XXVIIは過剰のホスゲンXXVIへゆっくり添加すればよい。クロロホーメート、XXIXは蒸留のような常法によって単離することがで

*クロロホーメートは下記の反応(10)及び(11)に示されるように調製することができる。これらの反応においては保護基R₂₀はトリクロロアセチルではあるが、他の好適な保護基も同様に用いることができることも理解される。

【0162】

【化45】

※きるが、望ましくは系を放散して不活性希釈剤を追いつことであり、こうすることによって発生した塩化水素ガスも除去される。製品XXVIIと残りの希釈剤は次に上記反応(9)にそのまま用いられる。グリコール、XXVは商業的に市販のものでもよく、あるいは常法によって容易に調製されたものでもよい。

【0167】wが2以上の時、クロロホーメート、XXは上記の反応(10)と(11)について同様に調製される。しかし、ポリオールの水素原子が一つを除いて全部が保護されるべきであるので、これらの反応には過剰のポリオールは必要でないことが注記される。従って、ポリオールが4個の水素原子を含有しているならば、それらのうち3個が保護されればよい。これは、トリクロロ酢酸のような3価の保護剤を使うことによって達成され得る。別法としては、最初にテトラエステルを生成させ、次いでこれらエステル基の一つを水素原子へ加水分解しトリエステルを作ることによってトリエステルを調製することができる。いずれの場合にしろ、混合物が両方の方法から得られ、所望の製品は常法(つまりクロマトグラフィー)によって単離される。

【0168】ポリオールは市販のものであるか(グリセロール、ペンタエリスリトール、など)あるいは常法によって容易に調製することができる。

【0169】式XXのクロロホーメートは前記反応(10)と(11)においてポリ(オキシアルキレン)グリコール、XXを置換することによって式XXのものから同様に調製することができる。

【0170】

【化46】

HO (アルキレンO) _s H

XXX

【0171】式中、アルキレンとsは前に定義した通り。

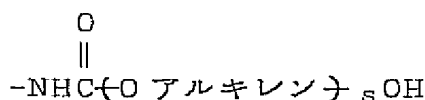
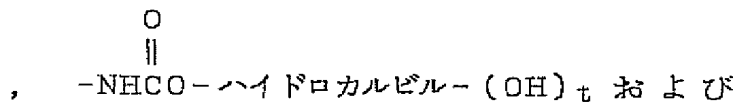
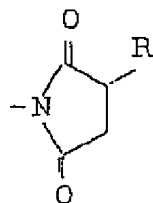
【0172】ポリ(オキシアリキレン)グリコール物質、XXXはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、及びペンチレンオキシドのような低級脂肪族オキシドの付加ポリマーであり、重合条件下においてエチレングリコール、プロピレングリコールの

【0173】重合反応において、単独型のアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドを用いることができるが、この場合生成物は単独ポリマー、例えばポリ(オキシプロピレン)プロパノールである。しかし、共重合体も等しく満足のなものであり、プロピレンとブチレンオキシドの混合物のようなアルキレンオキシドの混合物とヒドロキシ含有化合物とを一緒にさせることによって、ランダムコポリマーが容易に調製される。オキシア

【0174】一般的に、ポリ(オキシアリキレン)ポリマーはポリマー鎖の長さが異なる化合物の混合物である。しかし、その性質は平均組成、平均分子量によって代表されるポリマーのそれに極めて近似する。

【0175】アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアリキル置換基を含んでいないならば、このこはく酸イミドが塩基性窒素を保持しているかぎりクロロアルカノール(例えば、クロロエタノール)の添加によって本発明の変性こはく酸イミドにヒドロキシアリキル基を導入することができる。クロロアルカノールは塩基性窒素と反応してヒドロキシアリキル基を生成させる。この反応はある程度第4級の窒素生成物を作るが添加クロロアルカノールの量を限定するような反応条件を制御することによって最小限に押えることができる。

【0176】別法としては、ヒドロキシヒドロカルビ*

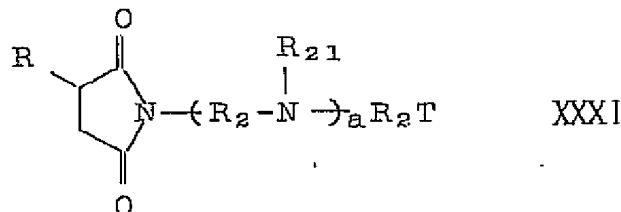


【0184】(式中、Rはヒドロカルビル、アルキレンで、sおよびtは上記に定義されたものである)であ

*ルカーバメートはこはく酸イミドをCO₂の存在下エボキシドまたはヒドロカルビルヒドロキシクロライドと反応させることによって調製することができる。従って、クロロホーメート、XIX、XX、またはXXIおよび前記式IIのポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを前記の反応において用いることによって以下の式の化合物が生成される。

【0177】

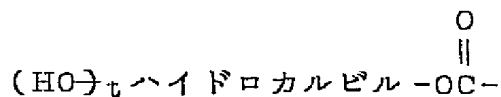
【化47】



【0178】式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基で、R₂₁は水素、炭素原子1~6個の低級アルキル、炭素原子1~6個の低級ヒドロキシアリキル、

【0179】

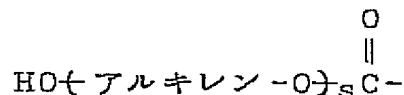
【化48】



【0180】(式中、tは0~6の整数でヒドロカルビル基は炭素原子2~20個のヒドロカルビル基である) ; および

【0181】

【化49】



【0182】(式中、アルキレン、-OはC₂~C₅のオキシアリキレン基で、sは2~30の整数)であり、aは0乃至10の整数で、またTは-NH₂、

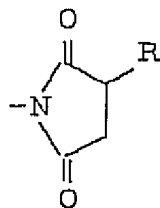
【0183】

【化50】

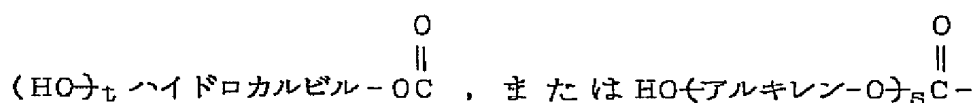
る。ただしTが-NH₂または

【0185】

【化51】



ならば a はゼロでなく、 R_{21} は



である。

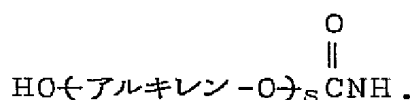
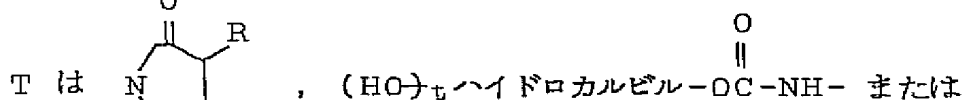
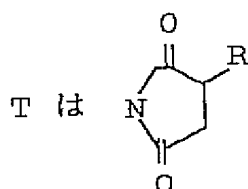
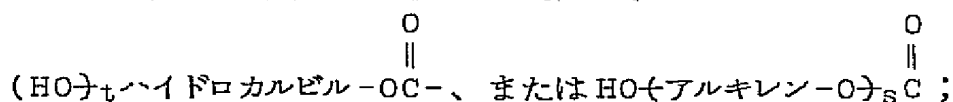
* のアルキレン； a は1～6の整数； R_{21} は

【0186】 望ましくは R は炭素原子約12～100個

【0187】

のアルケニルまたはアルキル； R_2 は炭素原子2～6個 *20

【化52】



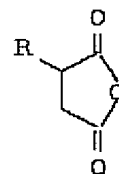
である。

【0188】 望ましくは t は1～6の整数であり、より望ましくは1～3、最も望ましくは1である。2個のヒドロキシ基を有する炭素原子はヘミケタールで、容易に水を失ないケトン（またはアルデヒド）を生成する。本発明の目的のためには、 t が2以上ならば、ヒドロキシ基は同一の炭素原子上についていない。さらにカーバメートについている炭素原子はヒドロキシで置換されることはあり得ない。なぜならそのようなヒドロキシ置換は出発物質であるアルコールXXV（ t が1より大きいならばその対応物）がヘミケタールであることを要し、これは本発明の範囲ではないからである。

【0189】 本発明のさらに他の面においては、式V、XVII、XXIIのヒドロキシハイドロカルビルカーバメートおよび類似物は、式：

【0190】

【化53】



40 【0191】（式中、 R は炭素原子約10乃至300のアルケニルまたはアルキル基）のアルケニルまたはアルキル無水こはく酸で後処理することができる。

【0192】 反応は一般にヒドロキシハイドロカルビルカーバメートとアルケニルまたはアルキル無水こはく酸とを一緒にすることによって行われる。反応はそのままの液で行うことができるが、望ましくはトルエン、キシレン、油などの不活性希釈剤が用いられる。反応は一般に50°～250℃、望ましくは100～200℃、最も望ましくは150～180℃で行われ、一般には1時間以内乃至24時間内で完結する。反応完結後、系を高

50

温、減圧下に放散し、製品中に存在しているかも知れない揮発性成分を除去することができる。

【0193】一般には、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド当量あたりアルケニルまたはアルキル無水こはく酸約0.1~1.5当量を用いられる。ただし、望ましくは約0.5~1.0当量である。ある場合にはより多い量(>1.5当量)を用いることがある。

【0194】本発明により得られる変性こはく酸イミドはホウ酸または他の同様なホウ素化合物との反応により、本発明の範囲の用途を有するボロン化(borated)分散剤を生成させることができる。ホウ酸に加えて、好適なホウ素化合物の例は酸化ホウ素、ハロゲン化ボロン、ホウ酸のエステルを包含する。一般に変性こはく酸イミドに対して0.1当量~1.0当量のホウ素化合物を用いることができる。

【0195】本発明により得られる変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられる時分散清浄剤として有用である。このように用いられる時、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド添加剤は全組成に対して0.2~1.0重量パーセントの割合で通常存在し、望ましくは約0.5~5重量パーセントである。本発明の添加組成物に用いられる潤滑油は潤滑粘度を有する鉱油または合成油でよく、望ましくは内燃機関のクランクケースに用いて好適なものである。クランクケース用潤滑油は約1300センチストークス、0°F~22.7センチストークス、210°F(99°C)なる粘度を有するのが通常である。潤滑油は合成あるいは天然の源から誘導されたものいずれでもよい。本発明の基礎油として用いられる鉱油は、パラフィン系、ナフテン系、および潤滑油組成物に通常用いられる他の油を含む。合成油は炭化水素合成油および合成エステルを包含する。有用な合成炭化水素油は適当な粘度を有するアルファオレフィンの液状ポリマーを含む。特に有用なのは1-デセン三量体のようなC₁₂~C₁₈アルファオレフィンの水素化液状オリゴマーである。同様にジドデシルベンゼンのような適当な粘度を有するアルキルベンゼンも用いることができる。有用な合成エステルには、モノヒドロキシアルカノールおよびポリオールは勿論、モノカルボン酸およびポリカルボン酸のエステルが含まれる。代表的な例は、ジドデシルアジペート、ペンタエリスリトールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジラウリルセバケートおよび類似物である。モノおよびジカルボン酸またモノおよびジヒドロキシアルカノールの混合物から調製される複合エステルもまた用いることができる。

【0196】炭化水素油と合成油との混合物もまた有用である。例えば、10~25重量パーセントの水素化1-デセン三量体と75~90重量パーセントの150 SUS(100°F)鉱油との混合物は潤滑油のすぐれた

基剤となる。

【0197】添加剤の濃縮物もまた本発明により得られる。本発明の濃縮物は約90~100重量パーセントの潤滑粘度保持潤滑油と約10~90重量パーセントの本発明複合添加剤を通常包含する。典型的には、濃縮物は出荷および貯蔵の際に扱いやすくするに十分な希釈剤を含有する。濃縮物に対する好適な希釈剤は不活性な希釈剤、望ましくは、潤滑粘度の油を包含し、そのため濃縮物は潤滑油組成物を調製するために潤滑油と容易に混ぜ合わされるようになっている。希釈剤として用いられ得るに好適な潤滑油は典型的には100°F(38°C)において約35~500セーボルトユニバーサルセカンド(SUS)の範囲の粘度を有している。もっとも潤滑油粘度の油も用いることができるが。

【0198】本処方存在してもよい他の添加剤は錆防止剤、泡防止剤、腐食防止剤、金属不活性剤、流動点低下剤、耐酸化剤、および多くの他の周知の添加剤を包含する。

【0199】本発明によって得られる変性こはく酸イミドを油圧流体、船用クランクケース潤滑剤および類似物の分散清浄剤として用いることもまた考慮されている。そのように用いられる時にはこの変性こはく酸イミドは油に対して約0.1~1.0重量パーセントの割合で添加される。望ましくは、0.5~5重量パーセントの割合である。

【0200】燃料中に用いられる時、所望の清浄力を達成するために必要な添加剤の適当な濃度は、用いられる燃料の型、他の清浄剤または分散剤または他の添加剤などの存在などを含む多くの因子に支配される。しかし一般的には、そして特に所望の態様においては、基材燃料中の添加剤の濃度範囲は、基材燃料当りこの変性こはく酸イミドが10~10,000重量ppm、望ましくは30~2,000重量ppm、そして最も望ましくは30~700重量ppmである。もし他の清浄剤が存在するならば、より少量の変性こはく酸イミドを用いてよい。

【0201】本発明によって得られる変性こはく酸イミド添加剤は約150°F~400°Fの範囲の沸点を有する不活性、安定親油性有機溶媒を用いて燃料濃縮物として処方することができる。望ましくは脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が用いられる。ベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点の芳香族油または芳香族うすめ剤のようなものである。炭化水素溶媒に併用して用いて、イソプロパノール、イソブチルカルビノール、n-ブタノールおよび類似物のような炭素原子約3~8個の脂肪族アルコールもまた燃料添加剤とともに用いて好適である。濃縮燃料として添加剤の量は通常少なくとも10重量パーセントで一般には70重量パーセントを越えず、望ましくは10~25重量パーセントである。以下の実施例は本発明を特定の説明のために提供される。こ

これらの実施例および説明は本発明の範囲を限定するようには理解されるべきではない。

【0202】

【実施例】

実施例1

攪拌機、ディーン・スターク捕集器、凝縮器、および窒素入口が取付けられた5リットルの反応フラスコに2000gのこはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソブテニル無水こはく酸（ポリイソブテニル基は数平均分子量約950を有する）1モルとトリエチレンテトラアミン0.9モルと反応させ次いで希釈油で約50%の活性物になるように希釈し $AV=40$ 、 9 mg KOH/g を有する物質を得ることによって調製された〕を仕込んだ。この混合物にエチレンカーボネート352gを添加した。この反応混合物を攪拌し、 N_2 下で4時間150℃に加熱し、次いで175～180℃、 2 mmHg にて30分間ストリップした。 $AV=25$ 、5を有する製品2020gを回収した。この製品は特許請求の範囲第1項記載のカルバメート基含有こはく酸イミド誘導体であることは、 $C-NMR$ 分析によって、156ppmに生じるカルバメートシグナルおよび60～76ppmに生じる酸素原子に隣接した炭素原子に対するシグナルによって確認した。これらのピークはそれぞれ、出発物質中に存在しないヒドロキシエチルカルバメートおよびポリエーテルカーボンの存在を示すものである。実施例2以降も同様にして確認した。

【0203】実施例2

2リットルの反応フラスコに、実施例1に記載のこはく酸イミド分散剤組成物2000gとエチレンカーボネート352gとを添加した。混合物を攪拌し、4時間、 N_2 下で150℃に加熱した。生成物を次いで冷却し、希釈剤400gで希釈し、200℃、 10 mmHg にてストリップした。 $AV=25$ 、4を有し N を2.13%含有する製品2048gを回収した。

【0204】実施例3

500ミリリットル反応フラスコに、こはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソブテニル無水こはく酸（ポリイソブテニル基は数平均分子量約950）1モルとテトラエチレンペンタアミン0.87モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%活性物になるよう希釈し、 $AV=46$ 、 3 mg KOH/g を有する物質を得ることによって調製されたもの〕100gとを仕込んだ。こはく酸イミドを150℃まで加温し、エチレンカーボネート29.9gを添加し、混合物を4時間 N_2 下で150℃にて加熱した。生成物を次いで冷却し、芳香族油、パラフィン油およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液で希釈し、175℃、 13 mmHg でストリップした。 $AV=24$ 、3を有し N を1.74%含む製品117.5gを回収した。

【0205】実施例4

3リットル反応フラスコにこはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソブテニル無水こはく酸（ポリイソブテニル基は数平均分子量約950を有する）1モルとテトラエチレンペンタアミン0.5モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物に希釈し、 $AV=27$ 、5を有する物質を得ることによって調製される〕1500gを仕込んだ。このこはく酸イミドを170℃に加熱し、エチレンカーボネート171gを約5分間に亘って添加した。この反応混合物を170℃、 N_2 下で4時間攪拌し、 $AV=15$ 、5を有し N を1.40%含む製品1605gを得た。

【0206】実施例5

3リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物1700gを仕込んだ。このこはく酸イミドを N_2 下、170℃まで加温し、エチレンカーボネート88.5gを添加した。反応混合物を170℃にて4時間攪拌、加熱した。 $AV=16$ 、0を有し、 N を1.32%含む製品1702gを回収した。

【0207】実施例6

500ミリリットルの反応フラスコに実施例5の製品100gを仕込んだ。この分散剤を60℃まで加温し、そこにホウ酸6.2gを添加した。反応混合物を攪拌し、160℃にて N_2 下2時間加熱した。次いで175℃、約80mmHgにてストリップした。 $AV=15$ 、8を有し、1.26%の N と1.01%の B を含む製品101.6gを回収した。

【0208】実施例7

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gとプロピレンカーボネート5.91gを仕込んだ。反応混合物を150℃にて N_2 下4時間攪拌し加熱した。次いで反応生成物を冷却し、350うすめ剤で希釈し、175℃、約100mmHgでストリップした。 $AV=21$ 、9を有し N を1.31%含む製品102.6gを回収した。

【0209】実施例8

500ミリリットルフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150gとキシレン150mlを仕込んだ。反応混合物を還流し、64℃でキシレン20mlと混合したエチレンカーボネート17.1gを添加した。混合物を N_2 下で4時間還流した。次いで170℃、 50 mmHg にてストリップした。 $AV=23$ 、5を有し、 N を1.46%含む製品157.8gを回収した。

【0210】実施例9

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150gを仕込んだ。こはく酸イミドを170℃に加熱し、次いでエチレンカーボネート17.1gを65分間にわたって添加した。反応混合物をさらに3時間170℃ N_2 下で攪拌、加熱した。 $AV=15$ 、9を有し1.40%の N_2 を含む製品161.6gを回収した。

【0211】実施例10

1リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物500gを仕込んだ。この物質を次いで170℃、5mmHgでストリップし同拌水1.5gを除去した。次いでエチレンカーボネート56.8gを2分間にわたって添加し、反応混合物を170℃ N₂下で4時間攪拌加熱した。AV=14.2を有し1.36%のNを含む製品535.7gを回収した。

【0212】実施例11

5リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物2800gとエチレンカーボネート493gとを仕込んだ。次いでこの反応混合物を150℃ N₂下で4時間攪拌加熱した。生成物を冷却し450うすめ液600mlで希釈し、210℃10mmHgまでストリップした。AV=12.3を有し、1.25%のNを含む製品2952gを回収した。

【0213】実施例12

500ミリリットル反応フラスコにポリイソブテニル無水こはく酸（ポリイソブテニル基は数平均分子量約950を有す）の約50%希釈油溶液264gとテトラエチレンペンタアミン（ポリアミンの混合物を含有する市販製品）11.8gとを仕込んだ。この反応混合物を窒素下で153℃に加熱し、1時間攪拌した。次いで16.5gのエチレンカーボネートを添加し、加熱攪拌をさらに2時間続けた。AV=21.9を有し、1.48%のNを含む物質276gを回収した。

【0214】実施例13

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3口フラスコにエチレンジアミン62gを仕込んだ。60℃で攪拌しながらドデセニル無水こはく酸（分子量=266）をゆっくり1時間にわたって滴下した。次いでこの混合物を118℃にて30分間還流し、然るのちに過剰のエチレンジアミンを160℃で3時間にわたって蒸留分離した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）8.8gを添加した。系を次いで160℃で3時間加熱した。AV=40およびN=7%を有する製品40.7gを回収した。

【0215】実施例14

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3口フラスコにドデセニル無水こはく酸（分子量=266）26.7gを仕込んだ。120℃に加熱後テトラエチレンペンタミン（分子量=189）9.5gを30分間にわたって添加した。この混合物を170℃で3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）23.1gを添加した。AV=73およびN=6.09%の製品43.2gを回収した。

【0216】実施例15

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3口フラスコにポリブテニル

無水こはく酸（平均分子量=430）の37%油中溶液68gを仕込み、テトラエチレンペンタミン（分子量=189）9.5gを30分間にわたって添加した。この混合物を170℃で3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）26.4gを添加した。この系は170℃で3時間攪拌した。AV=45およびN=3.8%の製品90.5gを回収した。

【0217】実施例16

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器、および窒素入口を備えた500ml 3口フラスコにポリブテニル無水こはく酸（平均分子量=1050）の50%油溶液250gを仕込んだ。Dow E-100™重質ポリアミン（平均分子量303で、ダウケミカルカンパニー、ミッドランド、ミシガン州から市販されている）17.9gを30分間にわたって添加した。その混合物を170℃で3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート52gを添加した。この系を160℃で4時間攪拌した。AV=27.1およびN=1.9%の製品296.5gを回収した。

【0218】実施例17

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3口フラスコにポリブテニル無水こはく酸（平均分子量=1400）の50%油溶液140gを仕込んだ。テトラエチレンペンタミン（分子量=189）4.75gを30分間で添加した。その混合物を170℃で3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）13.2gを添加した。この系を3時間170℃で攪拌した。AV=13.3およびN=1.2%の製品143.6gを回収した。

【0219】実施例18

攪拌機、ディーネースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gと1,3-ジオキサソ-2-オン13.2gを仕込んだ。その混合物をN₂下3時間165℃で加熱した。冷却後回収した製品はAV=18.1を有した。同様に、実施例1~11で用いられたこはく酸イミドの代りに他のポリアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを用いて、本発明に有用な変性こはく酸イミドを製造することができる。好適なこはく酸イミドの例は、ポリイソプロペニル無水こはく酸かポリイソブテニル無水こはく酸とビスアミノプロピルエチレンジアミンとの反応生成物および水素化ポリイソブテニル無水こはく酸とテトラエチレンペンタアミンとの反応生成物を包含する。

【0220】実施例19

500ml 3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物3.3gとペンタエリスリトールを過剰のジエチルカーボネートと炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させることによって調製されたペンタエリスリトール

ルカーボネート（スピロ〔1, 3-オキサ-2-シクロヘキサン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕）46gとを仕込んだ。系をN₂下175℃まで6時間半撹拌加熱し、AV=12.6を有する製品138gが生成した。

【0221】実施例20

500mlの3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gを仕込んだ。系を100℃に加熱し、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オンと5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサラン-2-オン（グリセロールをジエチルカーボネートの当量と炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させ得られた生成物を精製せずに調製されたもの）との混合物7.64gを添加した。系をN₂下165℃まで3時間撹拌加熱し、N%=1.48を有する製品104.7gが生成した。同様に、上記の実施例における手順に従って以下の環式カーボネートはエチレンカーボネート（1, 3-ジオキサラン-2-オン）を置換して本発明に有用な変性をこはく酸イミド生成させることができる。4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4-メチル, 5-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4-n-プロピル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；5-メチル-5-nプロピル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン；4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン及びスピロ〔1, 3-オキサ-2-シクロヘキサン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕

*



【0227】と分子量=20,000~25,000を有するポリカーボネート樹脂（アルドリッチ（Aldrich）ケミカル社、ミルウォーキー、ウイコンシン州からアルドリッチNo. 78, 162~5として市販）1.3gとを仕込んだ。この混合物を窒素下で150℃まで5時間加熱した。回収した製品はAV=25.3mg KOH/gの値を有した。

【0228】実施例25

250mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イ

*【0222】実施例21

直鎖ポリエチレンカーボネートを米国特許第3, 248, 414号に従って調製した。撹拌機付鋼製オートクレーブにエチレングリコール12.4g、エチレンカーボネート274g、および炭酸カリ0.4gを仕込んだ。温度を200℃まで上げ、その温度に24時間維持した。容器の圧力は155psiから1300psiまで上昇し、少なくとも反応の最後の5時間は1300psiで一定であった。反応温度を115~120℃に低下させ、反応ガスを放出した。反応物を次いで真空中で165~170℃までストリップし、過剰のエチレンカーボネートを除去した。ヒドロキシ価157を有し、CO₂を14.9重量パーセント含む製品158.9gを回収した。

【0223】実施例22

500mlの3口フラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物80gと実施例21のポリカーボネート20.8gとを仕込んだ。その混合物を窒素下4時間160℃で撹拌加熱し、その結果混合物のAVは39.8から33.8mg KOH/gへと低下した。混合物を次いでさらに5時間180℃で加熱したところ、AVは28.7mg KOH/gへと低下した。この混合物を最終的には200℃で2時間半加熱し、AV=28.4mg KOH/gを有する製品を得たが、赤外線分析によれば未反応カーボネートは存在しなかった。

【0224】実施例23

500mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物100g、実施例21のポリカーボネート11.8gおよびP-ジオキサラン180mlを仕込んだ。その混合物を1時間還流し、次いでP-ジオキサランが蒸留で除去した。残りの反応混合物は窒素下で5時間180℃加温し、次いで5時間半220℃で温めた。AV=17.6mg KOH/gを有する製品を回収した。

【0225】実施例24

250mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物46.4gと一般式

【0226】

【化54】

ミド分散剤組成物46.4gと実施例24に記載のポリカーボネート樹脂5.1gとを仕込んだ。混合物を3時間半150~160℃に窒素下で加熱し、次いで、さらに1時間半180~190℃に加熱された未反応ポリカーボネート樹脂3.15gを回収した。製品は1.42%のNを含み、AV=16.4mg KOH/gを有した。

【0229】実施例26

500mlの3口フラスコに実施例24に記載のポリカ

ーボネート5. 1 gとP-ジオキサン100 gとを仕込んだ。すべての樹脂が溶解するまで溶媒を還流した。実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物46. 4 gを次いで添加し、還流がさらに21時間続けた。次いで反応混合物をストリップし、ジオキサンを除去し、N₂下で3時間180~190℃で加熱した。製品は1. 32%のNを含み、AV=10. 0 mg KOH/gを有した。

【0230】実施例27

3リットルの3口フラスコにビスこはく酸イミド（ポリイソブテニル基が平均分子量950を有するポリイソブテニル無水こはく酸2モルを、テトラエチレンペンタアミン1モルと反応させ、次いで希釈油で約50%活性物に希釈し、AV=27. 5を有する物質を得ることによって調製したもの）1700 gを仕込んだ。ビスこはく酸イミドを窒素雰囲気下で170℃にしてエチレンカーボネート88. 5 gを約3分間にわたって添加した。混合物を170℃で4時間攪拌した。1. 32%の窒素を含みAV=15. 7 mg KOH/gを有する製品1762 gを回収した。

【0231】実施例28

500 mlの3口フラスコに実施例27の製品132. 6 gとポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）76. 5 gを仕込んだ。この混合物を160℃で窒素下で2時間攪拌加熱した。0. 85%のNを含有し、AV=8. 4を有する製品209. 2 gを回収した。

【0232】実施例29

3リットルの3口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物1500 gを仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素雰囲気中で170℃まで加温しエチレンカーボネート171 gを8分間にわたって添加した。この混合物を170℃で4時間攪拌した。1. 41%のNを含み、AV=15. 5 mg KOH/gを有する製品1605 gを回収した。

【0233】実施例30

500 mlの3口フラスコに実施例29の製品197. 2 gとポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）の約50%油溶液40. 8 gを仕込んだ。混合物を170℃に加温し窒素雰囲気下3時間攪拌した。Nを1. 17%含みAV=11. 5 mg KOH/gを有する製品240 gを回収した。

【0234】実施例31

500 mlの3口フラスコに実施例29の分散剤263. 2 gとポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）の約50%油溶液76. 5 gを仕込んだ。混合物を窒素下160℃で2時間攪拌加熱した。AV=10. 8 mg KOH/gを有する製品339 gを回収した。

【0235】実施例32

500 mlの3口フラスコに実施例29の製品197. 50

2 gとポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）の約50%油溶液81. 6 gを仕込んだ。混合物を窒素下170℃で3時間攪拌加熱した。回収した製品279. 2 gはNを0. 98%含みAV=10. 1 mg KOH/gを有した。

【0236】実施例33

500 mlの3口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物150 gを仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下150℃に温め、エチレンカーボネート25. 6 gを添加した。混合物を4時間150℃に攪拌加熱し、150 mlのキシレンを次いで添加し、生成物を170℃、50 mmHgで30分間ストリップした。1. 38%のNを含み、AV=14. 4 mg KOH/gを有する製品165. 1 gを回収した。

【0237】実施例34

500 mlの3口フラスコに実施例33の製品126. 8 gと、ポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）の約50%油溶液76. 5 gとを仕込んだ。混合物を窒素下に置き160℃で2時間加熱攪拌した。Nを0. 86%含み、AV=7. 7 mg KOH/gを有する製品203. 3 gを回収した。

【0238】実施例35

500 mlの3口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物100 gを仕込んだ。このこはく酸イミドを160℃まで窒素下で温めプロピレンカーボネート6. 7 gを添加した。混合物を160℃で4時間加熱攪拌した。ポリイソブテニル無水こはく酸（分子量=1050）67. 3 gを次いで添加し、さらに2時間160℃で混合物を攪拌した。0. 87%のNを含みAV=7. 2 mg KOH/gを有する製品172. 6 gを回収した。

【0239】実施例36

3リットルの3口フラスコにモノこはく酸イミド（イソブテニル基が数平均分子量=950を有しており、2. 06%のNを含み、AV=45. 1を有しているポリイソブテニル無水こはく酸1モルを0. 87モルのTEPAと反応させることによって調製されたもの）の約43%油溶液1500 gを仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下で170℃に温め、エチレンカーボネート149. 6 gを添加した。混合物を170℃で2時間攪拌した。Nを1. 97%含みAV=26. 0 mg KOH/gを有する製品1551 gを回収した。

【0240】実施例37

500 mlの3口フラスコに実施例36の製品177. 7 gとポリイソブテニル無水こはく酸イミド（分子量=1050）の約50%油溶液204. 0 gとを仕込んだ。この混合物を窒素下で160℃に温め、2時間攪拌した。Nを0. 82%含み、AV=10. 3 mg KOH/gを有する製品381. 6 gを回収した。

【0241】実施例38

500mlの3口フラスコに実施例36のモノこはく酸イミド分散剤組成物100gを仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下で160℃に温め、エチレンカーボネート21.1gを添加した。混合物を160℃で4時間攪拌し、さらにそれにポリイソブチル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液122.4gを添加した。加熱をさらに2時間続けた。Nを0.92%含み、AV=10.5mg KOH/gを有する製品232gを回収した。

【0242】実施例39

窒素入口、機械的攪拌機、および供給漏斗を備えた500ml、3口フラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物150gとジエチルカーボネート20.9gとを仕込んだ。反応系を6時間160℃に加熱した。温度を175℃へ上昇させ、次いで反応系を真空下でストリップし、揮発分とある程度の希釈油を除去した。AV=42.2を有する製品150.5gを回収した。赤外線スペクトルは1710cm⁻¹から1690cm⁻¹までの間のカーバメートとこはく酸イミド帯を示した。

【0243】実施例40

攪拌機と供給漏斗を備えた窒素下の100mlフラスコに、実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物5gを仕込んだ。メチルクロロホルム約1.5gを25℃乃至30℃の温度で反応系へ1時間にわたってゆっくり滴下した後、赤外線分析は未反応クロロホルムの存在を示した。反応は発熱反応であり、系を45℃から75℃へ1時間加熱し、次いで冷却し、さらに芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液を添加した。この有機物溶液を塩水で洗浄し、塩化炭化水素および未反応クロロホルムを除去し、次いでストリップしAV=5.42を有するビスこはく酸イミドのメチルカーバメート誘導体を得た。

【0244】実施例41

3リットル、3口フラスコに実施例36のモノこはく酸イミド分散剤組成物1250gを仕込んだ。然る後に(1-テトラデカノールをホスゲンと反応させることによって調製された)テトラデシルクロロホルム276gを20℃乃至25℃の温度で反応系へゆっくり添加した。反応系をこの温度で2時間攪拌し、その後反応液を芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250うすめ液に加えた。この有機液を塩水で洗浄し、次いで揮発物を除くためにストリップし、テトラデシルカーバメート官能性を含む分散剤製品を得た。

【0245】実施例42

5リットルの3口フラスコに実施例36のモノこはく酸イミド分散剤組成物1250gを仕込んだ。然る後に(1-エイコサノールをホスゲンと反応させて調製された)エイコシルクロロホルム1440gを20℃乃至25℃の温度で反応系にゆっくり添加した。反応系はこの温度で3時間攪拌し、その後で芳香族、パラフィ

ン、およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液に反応液を加えた。有機液を塩水で洗浄し、次いで揮発物を除去するためにストリップし、エイコシルカーバメート官能性物質を含む分散剤製品を得た。

【0246】実施例43

エチレングリコールモノトリクロロアセテートの調製

窒素入口管、機械的攪拌機、およびディーンスターク捕収器を備えた3口フラスコにエチレングリコール37.2g(0.6モル)とトリクロロ酢酸49.0g(0.3モル)とを加えた。この混合物を150℃で3.5時間加熱した。水を反応混合物から留出させ、ディーンスターク捕収器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150ml中に溶解させ、氷水150mlで3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。溶媒を真空下に除去し、モノトリクロロアセテートが主製品として得られた。

【0247】上記の手順と同様なやり方で調製したエチレングリコールモノトリクロロアセテートの試料をTLC(薄層クロマトグラフィー)にかけた。TLCによると、展開溶媒としてエチルアセテート/石油エーテル1/5および視覚化のためのジクロロメートステンをを用いることによってモノトリクロロアセテートはR_f=0.33を有しビストリクロロアセテートはR_f=0.67を有している。

【0248】モノトリクロロアセテートの試料をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製した。粗物質(90.8g)をシリカゲル484g充填のカラムにかけ、5%エチルアセテート/ヘキサンで溶出させた。モノトリクロロアセテートはこの溶媒系でR_f=0.25を有し、58.2gがシングルスポット物質として得られた。赤外分析IRは3400cm⁻¹にヒドロキシ基、1765cm⁻¹にカルボニル基を示す。核磁気共鳴分析、NMR(CDC1₃)はデルタ3.35で1H(-OH)、デルタ4.0で2H(-CH₂-O)そしてデルタ4.55で2H(C-O-CH₂-C)を示す。ビストリクロロアセテートもシリカゲルクロマトグラフィーによって純粋に得られた。IRは1770cm⁻¹でカルボニル基を示し、ヒドロキシ基は検出されなかった。NMR(CDC1₃)はデルタ4.75にて4H(-CH₂-O)のみを示した。

【0249】実施例44

エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルムの調製

エチレングリコールモノトリクロロアセテート14.5g、0.07モルをトルエン100ml中に溶解し、過剰のホスゲンを数時間溶液中を注意深く通過させた。

(反応はよく通気された覆いの中で行い、未反応ホスゲンおよびHC1ガスを除去するためにKOH洗浄器を用いた)。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測した。反応終了後、窒素ガスを溶液中に気泡状に通

10

20

30

40

50

し、未反応のホスゲンを除去した。クロロホルムを含有するトルエン溶液は以降の反応に用いることができた。

【0250】エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルムの試料を上記に略々記載された手順に準じて調製し、TLCにかけた。クロロホルムはエチルアセテート／ヘキサン＝1／3を溶媒として用いると（ジクロロメートによる視覚化） $R_f = 0.6$ にてTLCにおいて新しいシングルスポットとして現われる。クロロホルム／トルエン溶液の一部をストリ

【0251】実施例45

ヒドロキシエチルカーバメート変性こはく酸イミド、保護クロロホルムのビスこはく酸イミドとの反応

(a) エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルム、3.9g (0.0144モル) をトルエン20ml中に溶解した。ビスこはく酸イミド分散剤組成物（ポリイソブテニル基が数平均分子量約950を有するポリイソブテニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンペンタアミン0.5モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中約50%の活性物とし、 $AV = 29.7$ および窒素含有量1.51%なる物質を得ることによって調製されたもの）20.3gをトルエン25ml中へ溶解した。両液とも塩氷-水浴を用いて0℃以下（約-2℃）に冷却した。液を次いで機械的攪拌機および乾燥管が取付けた500mlフラスコへ一緒にそそいだ。反応液を強い攪拌で混ぜあわせ、0℃以下で40分間維持し、ついで室温まで戻した。

【0252】(b) 室温で数時間攪拌後、反応液65mlをトリクロロアセテート基を除くために分離ロート中のヘキサン130mlおよび1N NaOH65ml中へ加えた。この混合物は間欠的に30分間振った。相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリップし、 $AV = 18.4$ を有する標題の製品を得た。この物質の赤外線スペクトルは 3400 cm^{-1} にヒドロキシ基帯および 1710 cm^{-1} から 1690 cm^{-1} にこはく酸イミドおよびカーバメート帯を含んでいた。

【0253】(c) 別法としては、トリクロロアセチル基は以下のようにして除去することができる。上記の(a)からの試料5mlをヘキサン10mlとジ-n-ブチルアミン約0.25ml中へ加えた。然る後に、この溶液を一夜室温で50mlフラスコ中で攪拌し、次いで40分間40℃まで加熱し、さらに室温で2時間続けた。分別部分をついで除去し、ストリップした。この試料の赤外線分析の示したところによれば、トリクロロアセチル基は除去されていた。反応混合物を次

いで塩水で数回洗浄し真空下でストリップし上記(b)で製造されたものと全く同一な製品を得た。

【0254】実施例46

(a) エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルム、1.7gを25mlのトルエン中に溶解した。（ドデシニル無水こはく酸1モルをジエチレントリアミン0.5モルと反応させてビスこはく酸イミドを生成させることによって調製された）ビスこはく酸イミド3.8gをトルエン35ml中に溶解した。両液とも塩氷-水浴を用いて0℃以下（約-2℃）に冷却した。これらの液を機械的攪拌機および乾燥管を備えたフラスコと一緒に流し込んだ。反応混合物を強い攪拌で混合し、0℃以下に40分間保ち次いで室温に戻した。反応完結後、反応液を真空下でストリップし、粗製品を得た。この製品をシリカゲル80g、展開溶媒としてアセテート／ヘキサン比1：1を用いるカラムクロマトグラフィーによって精製し、ビスこはく酸イミドのトリクロロアセチルエチルカーバメート3.7gを回収した。赤外分析は 1770 cm^{-1} にトリクロロアセチル基帯、 $1710-1690\text{ cm}^{-1}$ にこはく酸イミドとカーバメート帯を示した。

【0255】(b) 上記(a)の製品1gを、トリクロロアセテート基を除くためにヘキサン20mlと1N NaOH10mlへ加えた。混合物を間欠的に混合した相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリップし、標題の化合物が得た。

【0256】実施例47

グリセロールジ-（トリクロロアセテート）の調製

窒素入口管、機械的攪拌機およびディーン・スターク捕収器を備えた3口フラスコにグリセロール92gとトリクロロ酢酸326.8gを加えた。この混合物を150℃で3.5時間加熱した。水を反応混合物から留出させ、ディーン・スターク捕収器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150ml中に溶解し、氷水150mlで3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去し、生じたグリセロールのジ-（トリクロロアセテート）をシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0257】実施例48

グリセロールジ-（トリクロロアセテート）クロロホルムの調製

グリセロールジ-（トリクロロアセテート）36.1gをトルエン200ml中に溶解し、過剰ホスゲンを数時間この溶液に注意深く通過させた（反応はよく通気した覆いの中で行ない、未反応ホスゲンとHClガスを除去するためにKOH洗浄器が用いた）。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測した。反応完結後、溶液中に窒素を気泡状に通し未反応ホスゲンを除去し、標題の製品を含むトルエン溶液を得た。

【0258】実施例49

グリセロール ジー（トリクロロアセテート）のクロロホーメートをトルエン200ml中に溶解した。モノこはく酸イミド分散剤組成物（ポリイソブテニル基が数平均分子量約950を有するポリイソブテニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンペンタアミン0.87モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中の約50%活性物とすることによって調製されたもの）300gをトルエン200mlに溶解させた。両液は氷の入った塩水浴を用いて0℃以下（約-2℃）に冷却した。機械的攪拌機および乾燥管を備えた2リットルフラスコにこれらの液を一緒に流し込んだ。反応液を強い攪拌で混合し、0℃以下で40分間保ち、次いで室温に戻した。数時間室温で攪拌後、反応混合物65mlをトリクロロアセテート基を除去するために分離漏斗中のヘキサン130mlと1規定NaOH65mlに加えた。混合物を間欠的に30分間振った。相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリップし、モノこはく酸イミドのジヒドロキシプロピルカーバメート誘導体を得た。

【0259】実施例50

窒素入口管、機械的攪拌機およびディー・スターク捕収器が備えた3口フラスコに、ポリエチレングリコール（平均分子量=600-ウイスコンシン州、ミルウオーキー、アルドリッチ ケミカル カンパニーからアルドリッチ20, 240-1として市販）36gとトリクロロ酢酸4.9gとを加えた。混合物を150℃で3.5時間加熱した。水を反応混合物から留出させ、ディー・スターク捕収器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150ml中に溶解し、氷水150mlで3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を除去し、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートを得、シリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0260】実施例44, 45, 46, 48および49に略記された手続きに従って、ポリエチレングリコール*

*モノトリクロロアセテートのクロロホーメートを調製し、次いで、本発明のこはく酸イミドと反応させ、さらに保護基が取りはずされて、塩基性窒素の一つ以上がヒドロキシポリオキシエチレンカーバメートへ転化されたこはく酸イミドが生成した。

【0261】実施例43-50の手順に従ってエチレングリコールを以下のアルキレングリコールで置換することができる：1, 3-プロピレングリコール；1, 3-ブタンジオール；1, 4-ブタンジオール；1, 4-ペンタンジオール；1, 5-ペンタンジオール；1, 6-ヘキサンジオール；1, 9-ノナンジオール；1, 10-デカンジオール；1, 2-オクタデカンジオール；1, 2-ヘキサデカンジオール；ペンタエリスリトール及びグルコース。

【0262】実施例51

本発明の異った変性こはく酸イミドを含有する処方油を（ASTMのキャンディディット（candidate）テストに従って）シーケンスV-D試験法で試験した。この方法はフォード2.3リットル、4気筒ピント（Pinto）エンジンを用いた。この試験方法は低速、低温の「発進と停止」の市内走行と普通的高速道路走行との組合わせを特徴とする苛酷な野外試験走行の型を模擬したものである。油の添加剤の有効性は、0から10段階でスラッジおよびワニス沈積物に対する保護性の度合いで測定した。0は真黒で10はワニスまたはスラッジ沈積がないことを示す。結果を表I Iに示した。

【0263】こはく酸イミド分散剤、過塩基カルシウムフェネート、20ミリモル、過塩基カルシウムスルホネートとして30ミリモル、第一アルギン亜鉛ジチオホスフェートとして0.16%の亜鉛、および非分散性エチレン-プロピレン共重合体VI改良剤を含み、SAE10W40オイルとなる処方油において諸比較がなされた。

【0264】

【表1】

表I I

実施例の6%こはく酸イミドを含む処方物	平均 ¹	平均 ¹
	ワニス	スラッジ
実施例4の原料こはく酸イミド	4.8	9.5
実施例4	5.6	9.5
実施例5	6.8	9.5
実施例11	7.4	9.6

¹ 二つの試験結果の平均

【0265】実施例52

スパーク点火エンジンには優れた結果を与えるこはく酸イミドも、ディーゼルエンジンには望ましくない性能を与えることがある。しかし、本発明で得られる変性こはく酸イミドは以下に報告されるようにこはく酸イミドに対比されるディーゼルエンジン分散特性を与える。変性こは

く酸イミドを含む組成物はキャタピラー1-G2試験法で試験した。この方法では、径5-1/8インチ×行程6-1/2インチを有する1気筒ディーゼルエンジンを以下の条件で運転する：タイミング（BTDC度）、8；ブレーキ平均有効圧力（psi）、141；ブレーキ馬力、42；1分間当たりBtu、5850；スピード、1

800RPM; 空気圧、53インチ水銀(絶対); 入口空気温度、255°F; 出口水温、190°F; および燃料中の硫黄0.4%、12時間の運転後にそれぞれクランクケースから十分な量の油を排出し、新しいオイル1クォートを追加する。本発明で得られる変性こはく酸イミドを添加した潤滑油組成物の試験において、1-G2試験は60時間行う。指定時間の終りに、エンジンを分解し清浄性を測定する。これらの結果は以下に報告す*

* 値が小さい方がより清浄なエンジンを示す。

【0266】これらの試験に用いた基剤油は亜鉛ジハイドロカルビルジチオホスフェート18ミリモル/キログラム、過塩基カルシウムフェネート36ミリモル/キログラムおよび分散剤の表に規定の量をミッドコンチネント基剤SAE30オイルである。

【0267】

【表2】

試験結果……1-G2 キャタビラー試験(60時間)

実施例の6% 分散剤	頂部溝の 充填度%	荷重平均全デメリ ット(WTD)
実施例1の原料の こはく酸イミド	63±15 ^a	259±51 ^a
実施例 1	67	241
実施例 1	75	289

^a 7つの試験結果の平均

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C10N 40:25

(72)発明者 テイモシイ アール. アードマン
アメリカ合衆国カリフォルニア州サン ラ
フアエル, ラス コリンダス ロード
760